

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10202822 A**

(43) Date of publication of application: **04 . 08 . 98**

(51) Int. Cl. **B41C 1/10**
B41M 5/00
B41N 1/14

(21) Application number: **09025868**

(22) Date of filing: **24 . 01 . 97**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **KATO EIICHI**

(54) **METHOD FOR PREPARING INK JET
LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for preparing an ink jet lithographic printing plate capable of printing a number of sheets of printed matter of a distinct image.

SOLUTION: After forming an image by an ink jet system wherein an image is formed by jetting oil ink in a liquid drop shape from a nozzle on an image receiving

layer of a lithographic printing original plate in which the image receiving layer containing principally an alkali soluble resin is provided on a water resistant base material having a hydrophilic surface capable of lithographical printing is provided, and a contact angle to water on the image receiving layer surface is 40° or over, non image area of the image receiving layer is eliminated with alkali treating liquid of 2.5 or under pH to prepare a lithographic printing plate.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-202822

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
B 4 1 C	1/10	B 4 1 C	1/10
B 4 1 M	5/00	B 4 1 M	5/00
			A
			E
B 4 1 N	1/14	B 4 1 N	1/14

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平9-25868
(22) 出願日 平成9年(1997) 1月24日

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 加藤 栄一
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット式製版印刷版の作成方法

(57) 【要約】

【課題】 鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とするインクジェット式製版印刷版の作成方法を提供する。

【解決手段】 平板印刷可能な親水性表面を有する耐水性支持体上に、アルカリ可溶性樹脂 (A) を主として含有する画像受理層を有し、この画像受理層表面の水との接触角が40°以上である平板印刷用原版の、前記画像受理層上に、油性インクを、ノズルから液滴状に射出して画像形成を行うインクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を、pH12.5以下のアルカリ性処理液により除去し、平版印刷版とするインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平板印刷可能な親水性表面を有する耐水性支持体上に、アルカリ可溶性樹脂（A）を主として含有する画像受理層を有し、この画像受理層表面の水との接触角が40°以上である平板印刷用原版の、前記画像受理層上に、油性インクを、ノズルから液滴状に射出して画像形成を行うインクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を、pH12.5以下のアルカリ性処理液により除去し、平版印刷版とするインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【請求項2】 前記油性インクが、電気抵抗10⁹Ωcm以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散された請求項1のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録方式を用いた平版印刷版の作成方法に関し、さらに詳細には、製版画質および印刷画質が良好な油性インクを用いるインクジェット式製版印刷版の作成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近の事務機器の発達とOA化の進展に伴い、軽印刷分野において、耐水性支持体上に親水性表面の画像受理層を有する直描型平版印刷原版に種々の方法で製版、即ち画像形成を行い印刷版を作成するオフセット平版印刷方式が普及している。

【0003】従来の直描型平版印刷用版材は、耐水化処理を施した紙、プラスチックフィルムなどからなる支持体上に、無機顔料、水溶性樹脂および耐水化剤等を含む画像受容層（ないし画像受理層）を設けたものであり、このような直描型平版印刷用原版上に親油性インクを用いて、タイプライターまたは手書きによって親油性画像を形成するか、あるいは熱転写プリンターでインクリボンから画像を熱溶融転写することにより親油性画像を形成して印刷版とする方法が知られている。

【0004】しかし、このような方法で作成された印刷版は、画像部の機械的強度が充分でなく、印刷すると容易に画像部の欠落を生じてしまう。

【0005】また、インクジェットプリンターを用いた製版において、分散媒を水とした水性インクを用いる場合に生じる、版材上の画像滲みや乾燥が遅いために生じる描が速度の低下を軽減する方法として、非水溶媒を分散媒とした油性インクを用いる方法が特開昭54-117203号公報に開示されている。

【0006】しかし、この方法においても、実際に印刷版を形成して印刷して見ると画像部の滲みが見られ、また印刷枚数もせいぜい数百枚程度が限度であり不充分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とするインクジェット式製版印刷版の作成方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記

(1)～(2)の本発明により達成される。

(1) 平板印刷可能な親水性表面を有する耐水性支持体上に、アルカリ可溶性樹脂（A）を主として含有する画像受理層を有し、この画像受理層表面の水との接触角が40°以上である平板印刷用原版の、前記画像受理層上に、油性インクを、ノズルから液滴状に射出して画像形成を行うインクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を、pH12.5以下のアルカリ性処理液により除去し、平版印刷版とするインクジェット式製版印刷版の作成方法。

(2) 前記油性インクが、電気抵抗10⁹Ωcm以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散された上記(1)のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0010】本発明の方法によるインクジェット式製版印刷版は、平板印刷可能な親水性表面を有する耐水性支持体上に設けた疎水性表面の画像受理層上に、油性インクを用いたインクジェット方式で画像を形成することを特徴とし、形成された画像受理層は、滲みのない鮮明な画像であり、接着ないし密着する画像受理層との親和性が十分に保持され、画像槽の欠落を生じ難い強固な画像部となる。

【0011】この場合の画像受理層は、アルカリ可溶性の樹脂（A）を主として含有し、その表面の疎水性の程度が、水との接触角で40°以上であり、インク受容性を考慮すれば、好ましくは50°～130°、さらには50°～120°、特に55°～110°の範囲が好ましい。

【0012】水との接触角が上記の範囲であれば、前記したような画像層の強度が充分保持され、かつ細線、細文字、網点等の画像の乱れを生じない鮮明な画像が形成される。

【0013】なお、接触角は、接触角計により、蒸留水を用いて液滴法により測定した値である。

【0014】本発明において、油性インクにより画像形成を行った後pH12.5以下のアルカリ性処理液で処理し、非画像部の画像受理層部分を除去する。

【0015】この工程は、画像受理層のアルカリ性処理液に対する溶解性と、油性インク画像部の処理液に対する溶解性と、油性インク画像部の処理液に対するレジスト性との相対的關係によって決定されるが、少なくとも

上記水との濡れ性を満足すると共に、前記アルカリ性処理液に可溶、もしくは膨潤可能な樹脂 (A) が用いられる。

【0016】以下更に、本発明のインクジェット式製版印刷版の作成方法についてせつめいする。

【0017】まず、本発明に用いられる画像受理層を有する平板印刷用原版について説明する。

【0018】本発明に用いられるアルカリ性処理液で除去可能な樹脂 (A) は、アルカリ性処理液の処理により、溶解および/または膨潤して除去される樹脂、並びに同処理により化学反応を生じ、親水化され、その結果溶解および/または膨潤して除去される樹脂を包含する。

【0019】アルカリ性処理により、除去される樹脂 (A) の1つの代表例は、アルカリ性処理液で除去し得る樹脂であり、特に有用な樹脂は、重合体成分に親水基を含有する樹脂である。

【0020】また他の代表例としては、親水性基を保護基で保護した形で含有しており、化学反応により、親水性基を発現させ得る樹脂が挙げられる。官能基を親水性基に変換し得る化学反応は、従来公知の加水分解反応、加水素分解反応、加酸素分解反応、 β -離脱反応、求核置換反応等を利用した処理液による親水化反応または化学活性光線の照射を受けて、分解反応することによる親水化反応のいずれでもよい。

【0021】具体的には、下記に例示する特定の重合体成分を含有する共重合体、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、部分ケン化酢酸、ビニル樹脂、キシリレン樹脂等が挙げられる。

【0022】特に、樹脂 (A) が特定の重合性分として、下記の重合体成分 (a) および重合体成分 (b) の少なくともいずれか一方を含有する重合体であることが好ましい。

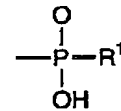
【0023】重合体成分 (a) : $-CO_2H$ 基、 $-CHO$ 基、 $-SO_3H$ 基、 $-SO_2H$ 基、 $-P(=O)(OH)R^1$ [R^1 はOH基、炭化水素基または $-OR^2$ (R^2 は炭化水素基を表す) 基を表す] 基、フェノール性OH基、環状酸無水物含有基、 $-CONHCOR^3$ (R^3 は炭化水素基を表す) 基および $-CONHSO_2R^3$ 基のうち少なくとも1つの基を含有する重合体成分。

【0024】重合体成分 (b) : 化学反応処理で、 $-CO_2H$ 基、 $-CHO$ 基、 $-SO_3H$ 基、 $-SO_2H$ 基、 $-P(=O)(OH)R^1$ [R^1 はOH基、炭化水素基または $-OR^2$ (R^2 は炭化水素基を表す) 基を表す] 基-OH基のうち少なくとも1つの基を生成する官能基を少なくとも1種含有する重合体成分。

【0025】ここで、 $-P(=O)(OH)R^1$ は、下記で表される基を示す。

【0026】

【化1】



【0027】上記の R^1 、 R^2 および R^3 で示される炭化水素基は、具体的には、置換されていてもよい炭素数1~8の脂肪族基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、3-エトキシプロピル基、アリル基、クロトニル基、プテニル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、メチルベンジル基、クロロベンジル基、フロロベンジル基、メトキシベンジル基等) または置換されていてもよいアリール基

(フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、プロピルメチルフェニル基、ジクロロフェニル基、メトキシフェニル基、シアノフェニル基、アセトアミドフェニル基、アセチルフェニル基、プトキシフェニル基) 等である。

【0028】また、環状酸無水物含有基とは、少なくとも1つの環状酸無水物を含有する基であり、含有される環状酸無水物としては、脂肪族ジカルボン酸無水物、芳香族ジカルボン酸無水物が挙げられる。

【0029】脂肪族ジカルボン酸無水物の例としては、コハク酸無水物、グルタコン酸無水物、マレイン酸無水物環、シクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸無水物環、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物環、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物環、2, 3-ビスクロ [2, 2, 2] オクタジカルボン酸無水物環等が挙げられ、これらの環は、例えば塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基等が置換されていてもよい。

【0030】芳香族ジカルボン酸無水物の例としては、フタル酸無水物環、ナフタレン-ジカルボン酸無水物環、ピリジン-カルボン酸無水物環、チオフェン-ジカルボン酸無水物環等の例が挙げられ、これらの環は、例えば塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等) 等が置換されていてもよい。

【0031】以下重合体成分 (a) について詳述する。重合体成分 (a) において、親水性基は1個でも2個でもよい。

【0032】重合体成分 (a) は、前記したような特定の極性基を含有する共重合成分であればよく、特に限定されるものではない。極性基含有の共重合成分の具体例は、このような極性基を含有するビニル系化合物が挙げられ、例えば、高分子学会編「高分子データ・ハンドブック [基礎編]」培風館 (1986年刊) 等に記載され

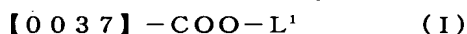
ている。具体的には、アクリル酸、 α および/または β 置換アクリル酸、(例えば α -アセトキシ体、 α -アセトキシメチル体、 α -(2-アミノ)メチル体、 α -クロロ体、 α -プロモ体、 α -クロロ- β -メトキシ体、 α 、 β -ジクロロ体等)、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン酸半エステル類、イタコン酸半アミド類、クロトン酸、2-アルケニルカルボン酸類(例えば2-ペンテン酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、2-オクテン酸、4-メチル-2-ヘキセン酸、4-エチル-2-オクテン酸等)、マレイン酸、マレイン酸半エステル、マレイン酸半アミド類、ビニルベンゼンカルボン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ジカルボン酸類のビニル基またはアリル基の半エステル誘導体およびこれらのカルボン酸またはスルホン酸のエステル誘導体、アミド誘導体の置換基中にこの極性基を含有する化合物等が挙げられる。

【0033】重合成分(a)の含有量は、樹脂(A)中10~70重量%が好ましく、より好ましくは15~50重量%である。

【0034】樹脂(A)中に含有され得る重合体成分(b)について説明する。

【0035】まず、化学反応により少なくとも1つのカルボシキル基を生成する官能基について説明する。

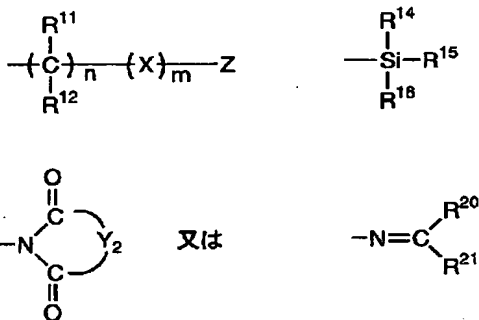
【0036】本発明の好ましい態様によれば、カルボシキル基生成官能基としては、例えば、下記の式(I)で示される官能基が挙げられる。



式(I)において、 L^1 は下記の基を表す。

【0038】

【化2】



【0039】ここで R^{11} および R^{12} は互いに同じでも異なっても良く、水素原子または炭化水素基を表し、 X は芳香族基を表し、 Z は水素原子、ハロゲン原子、トリハロメチル基、アルキル基、シアノ基、 $-\text{NO}_2$ 基、 $-\text{SO}_2$ 基、 Z^1 (Z^1 は炭化水素基を示す)基、 $-\text{COOZ}^2$ (Z^2 は炭化水素基を示す)基、 $-\text{OZ}^3$ (Z^3 は炭化水素基を示す)または $-\text{COZ}^4$ (Z^4 は炭化水素基を示す)基を表し、 n 、 m はそれぞれ0、1または2を表す。ただし、 n と m が共に0の場合、 Z は水素原子ではない。

【0040】 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} ならびに R^{20} および R^{21} は互いに同じでも異なっても良く、炭化水素基または $-\text{OZ}^5$ (Z^5 は炭化水素基を示す)基を表す。 Y^2 は環状イミド基を形成する有機残基を表す。 R^{20} 、 R^{21} は同じでも異なっても良く、炭化水素基を表す。

【0041】以下さらに詳しく説明する。

【0042】上記 R^{11} および R^{12} は互いに同じでも異なっても良く、好ましくは水素原子、または置換されてもよい炭素数1~12の直鎖状または分岐状アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基等)を表し、 X は好ましくは置換されても良いフェニル基、またはナフチル基(例えばフェニル基、メチルフェニル基、クロロフェニル基、ジメチルフェニル基、クロロメチルフェニル基、ナフチル基等)を表し、 Z は好ましくは水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、フッ素原子等)、トリハロメチル基(例えばトリクロロメチル基、トリフルオロメチル基等)、炭素数1~12の置換されても良い直鎖状または分岐状アルキル基(例えばメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、テトラフルオロエチル基、オクチル基、シアノエチル基、クロロエチル基等)、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{NO}_2$ 基、 $-\text{SO}_2$ 基、 Z^1 (Z^1 は脂肪族基(例えば炭素数1~12の置換されても良いアルキル基：具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロエチル基、ペンチル基、オクチル基等、炭素数7~12の置換されても良いアラルキル基：具体的にはベンジル基、フェネチル基、クロロベンジル基、メトキシベンジル基、クロロフェネチル基、メチルフェネチル基等)または芳香族基(例えば置換基を含有しても良いフェニル基、ナフチル基：具体的には、フェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、アセチルフェニル基、アセトアミドフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ナフチル基等)を表す)基、 $-\text{COOZ}^2$ (Z^2 は上記 Z^1 と同義である)基、 $-\text{OZ}^3$ (Z^3 は上記 Z^1 と同義である)基または $-\text{COZ}^4$ (Z^4 は上記 Z^1 と同義である)基を表す。 n 、 m は各々0、1または2を表す。但し n および m が共に0の場合、 Z は水素原子ではない。

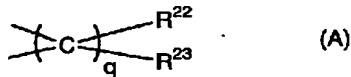
【0043】 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} ならびに R^{20} および R^{21} は互いに同じでも異なっても良く、好ましくは、炭素数1~18の置換されても良い脂肪族基(脂肪族基はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基または脂環式基を示し、置換基としては例えばハロゲン原子、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{OZ}^6$ (Z^6 はアルキル基、アラルキル基、脂環式基、アリーール基を示す)基等が挙げられる)、炭素数6~18の置換されても良い芳香族基

(例えばフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、アセトアミドフェニル基、ナフチル基等) または $-OZ^5$ (Z^5 は置換されても良い炭素数 7~12 のアラルキル基、炭素数 5~18 の置換されても良い脂環式基、炭素数 6~18 の置換されても良いアリール基を示す) 基を表す。

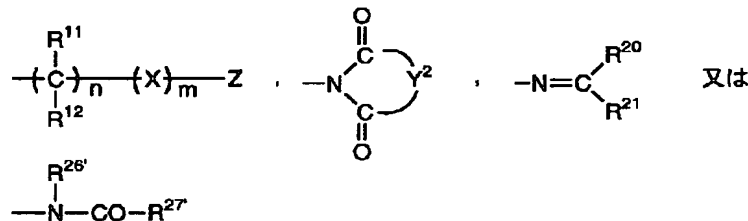
【0044】 Y^2 はイミド基を形成する有機残基を表し、好ましくは、式 (A) または式 (B) で示される有機残基を表す。

【0045】

【化3】



【0046】 式 (A) 中、 R^{22} および R^{23} は各々同じでも異なっても良く、各々水素原子、ハロゲン原子 (例えば塩素原子、臭素原子等)、炭素数 1~18 の置換されても良いアルキル基 [例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-シアノエチル基、3-クロロプロピル基、2-(メタンホルホニル) エチル基、2-(エトキシオキシ) エチル基等]、炭素数 7~12 の置換されても良いアラルキル基 (例えばベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、メトキシベンジル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基等)、炭素数 3~18 の置換されても良いアルケニル基 (例えばアリル基、3-メチル-2-プロペニル基、2-ヘキセニル基、4-プロピル-2-ペンテニル基、1,2-オクタデセニル基等)、 $-SZ^8$ [Z^8 は前記 R^{22} または R^{23} のアルキル基、アラルキル基、アルケニル



【0052】 ここで、 R^{11} 、 R^{12} 、 X 、 Z 、 n 、 m 、 Y^2 、 R^{20} および R^{21} はそれぞれ前記と同一の内容を表す。 R^{26} 、 R^{27} はそれぞれ水素原子または炭化水素基 (R^{22} 、 R^{23} で示す炭化水素基と同一の内容) を表す。

【0053】 また、化学反応により $-P(=O)(OH)_2$ 基を生成する官能基としては、例えば下記式 (II) で表される官能基が挙げられる。

【0054】

【化6】

* 基と同一の内容を表す置換基、または置換されても良いアリール基 (例えばフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基等) を表す] 基または $-NHZ^9$ (Z^9 は前記 Z^8 と同一の内容を表す) 基を表す。また、 R^{22} と R^{23} で環を形成する残基を表しても良い [例えば5または6員環の単環 (例えばシクロペンチル環、シクロヘキシル環)、または5もしくは6員環を含むビシクロ環 (例えばビシクロヘプタン環、ビシクロヘプテン環、ビシクロオクタン環、ビシクロオクテン環等)、さらにはこれらの環は置換されても良く、置換基としては R^{22} 、 R^{23} で前記した内容と同一のものを含む]。 q は2または3の整数を表す。

【0047】

【化4】



20 【0048】 式 (B) 中、 R^{24} 、 R^{25} は同一でも異なっても良く、前記 R^{22} 、 R^{23} と同一の内容を表す。さらには、 R^{24} と R^{25} は連続して芳香族環を形成する有機残基を表しても良い (例えばベンゼン環、ナフタレン環等)。

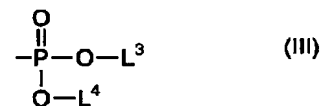
【0049】 また、化学反応により少なくとも1つのスルホ基を生成する官能基としては、例えば下記式 (II) で表される官能基が挙げられる。

【0050】 $-SO_2-O-L^2$ (II)

式 (II) 中、 L^2 は下記の基を表す。

30 【0051】

【化5】



【0055】 式 (III) 中、 L^3 、 L^4 は同じでも異なっても良く、それぞれ前記 L^1 と同一の内容を表す。 R^1 は前記と同一の内容を表す。

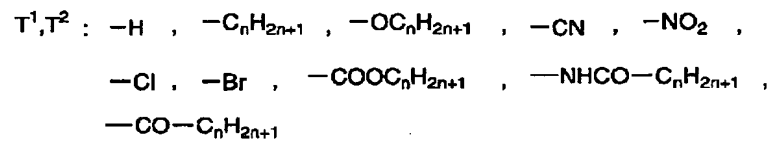
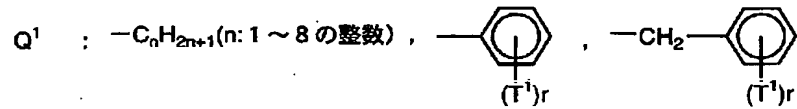
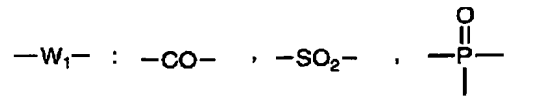
【0056】 以下に前記した式 (I) ~ (III) で表される各官能基の具体例 (a-1) ~ (a-30) を例示する。但し、本発明の内容は、これらに限定されるものではない。なお、下記具体例において、各記号は下記に示

す通りである。また、これらの各官能基は通常、1または2個有機共重合体成分(a)の樹脂中に20~90wt%、好ましくは25~80wt%程度含有されていればよ*

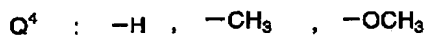
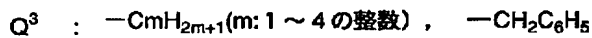
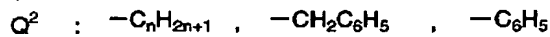
*い。

【0057】

【化7】

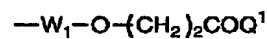


r : 1~5の整数



【0058】

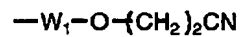
(a-1)



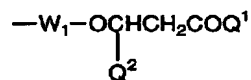
(a-3)



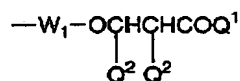
(a-5)



(a-7)

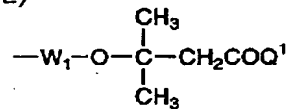


(a-9)



【化8】

(a-2)



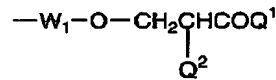
(a-4)



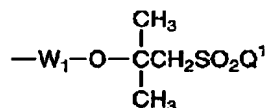
(a-6)



(a-8)

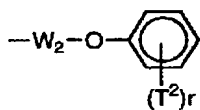


(a-10)

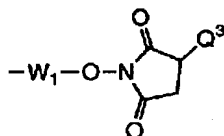


【0059】

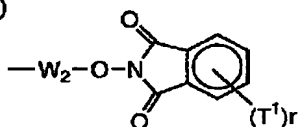
【化9】

11
(a-11)

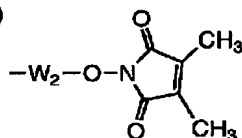
(a-13)



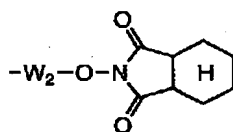
(a-15)



(a-17)



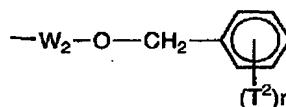
(a-19)



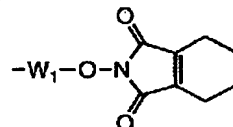
(7)

12

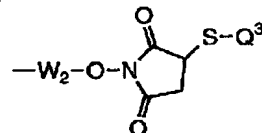
(a-12)



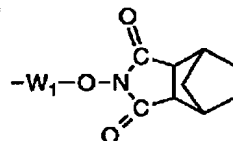
(a-14)



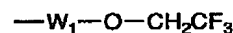
(a-16)



(a-18)



(a-20)

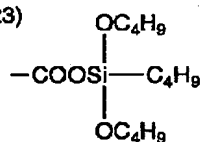


【0060】

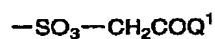
(a-21)



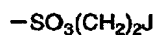
(a-23)



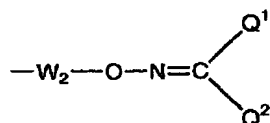
(a-25)



(a-27)

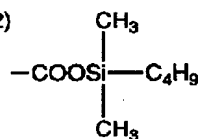


(a-29)

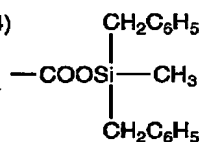


【化10】

(a-22)



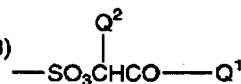
(a-24)



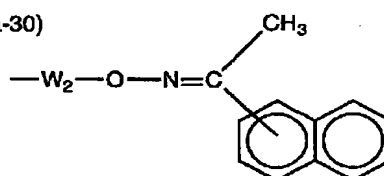
(a-26)



(a-28)



(a-30)



【0061】本発明において用いることのできる、前記したような $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基、 $-P(=O)(OH)_2$ 基を化学反応で発現する官能基は、これらの親水性基を保護した官能基であり、これら保護基の当該

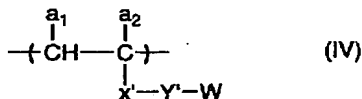
親水性基への化学結合による導入の方法は、従来公知の方法によって容易に行うことができる。

【0062】例えば、J.F.W.McOmie「Protective groups in Organic Chemistry」(Plenum Press, 1973年

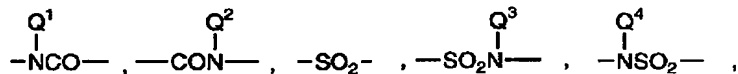
刊)、T.W.Greene「Protective groups in Organic Synthesis」(Wiley-Interscience. 1981年刊)、日本化学会編「新化学実験講座、第14巻、有機化学の合成と反応」(丸善(株)1978年刊)、岩倉義男・栗田恵輔著「反応性高分子」(講談社)等に記載された各単位反応が用いられる。

【0063】これらの官能基を樹脂(A)中に導入する方法としては-COOH基、-SO₃H基、-P(=O)(OH)₂基等から選ばれた少なくとも1種の親水性基を含有する重合体を反応によって各々の親水性基を保護した官能基に変換する、いわゆる高分子反応による方法、または前記した式(I)~(III)で示される官能基を1種またはそれ以上含有する1種またはそれ以上の単量体を合成した後、これと共重合し得る他の任意の単量体との重合反応により重合体とする方法により得られる。

【0064】重合体中に、本発明に必要な官能基を任意*



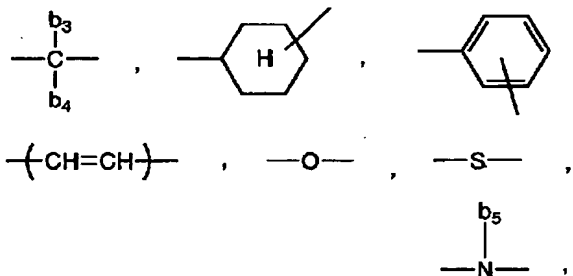
式(IV)中、X'は、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、



【0068】芳香族基、またはヘテロ環基を示す【但し、Q¹、Q²、Q³、Q⁴は、各々水素原子、炭化水素基、または式(IV)中の(-Y'-W)を表し、nは0~18の整数を示す】。Y'は、結合基X'と結合基[W]を連結する、ヘテロ原子を介していても良い炭素-炭素結合を表し(ヘテロ原子としては、酸素原子、イオウ原子、窒素原子を示す)、例えば、

【0069】

【化12】



【0070】-COO-、-CONH-、-SO₂-、-SO₂NH-、-NHCOO-、-NHCONH-等の結合単位の単独または組み合わせの構成によりなるものである【但しb₃、b₄、b₅は、水素原子または炭化水素基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、※50

*に調整し得る、あるいは、不純物(高分子反応の場合、用いる触媒あるいは副生成物等)を混入しない等の理由から、後者の方法(予め所望の単量体を得、その後重合反応を行う方法)により製造することが好ましい。

【0065】例えばカルボキシル基を生成する官能基を導入する場合、具体的には重合性二重結合を含むカルボン酸類またはその酸のハライド類を、例えば前記した公知文献等に記載された方法に従って、そのカルボキシル基を式(I)で示される官能基に変換した後、重合反応を行い製造する方法で行うことができる。

【0066】以上の如く、式(I)~(III)の官能基を含有する共重合成分としては、例えば下記式(VI)の如き成分が挙げられる。但しこれらの共重合成分例に限定されるものではない。

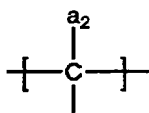
【0067】

【化11】

※ブチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、プトキシカルボニルメチル基等の置換されても良い炭素数1~6のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、等のアリール基等)。Wは、式(I)~(III)で表される官能基を表す。a₁、a₂は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、アルコシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、プトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基等)、または炭化水素基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、プトキシカルボニルメチル基等の置換されても良い炭素数1~6のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、等のアリール基等)を表す。また、式(III)中の[-X'-Y']結合残基は

【0071】

【化13】



【0072】部と-W部を直接連結させても良い。

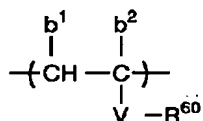
【0073】さらに、樹脂(A)は、上記重合体成分(a)および/または重合体成分(b)と共に、非画像部の除去性と画像部のレジスト性とを調整するために、他の重合体成分を含有することが好ましい。具体的には、例えば下記一般式(U)で示される繰り返し単位の成分の例が挙げられる。

一般式(U)

【0074】

【化14】

一般式(U)



【0075】式(U)において、Vは-COO-、-OCO-、-O-、-CO-、-C₆H₄-、-(C₆H₂)_nCOO-または-(CH₂)_nOCO-を表す。ただし、nは1~4の整数を表す。R⁶⁰は炭素数1~22の炭化水素基を表す。

【0076】b¹およびb²同じでも異なってもよく、各々水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、トリフロロメチル基、炭素数1~7の炭化水素基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等)または-COOZ¹¹(Z¹¹は炭化水素基を表し、具体的には上記炭素数1~7の炭化水素基と同じものが挙げられる)を表す。

【0077】R⁶⁰は好ましくは、炭素数1~18の置換されていてもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基等)、炭素数2~18の置換されてもよいアルケニル基(例えばビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等)、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、メトキシベンジル基、エトキシベンジル基、メチルベンジル基等)、炭素数5~8の置換されてもよいシクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロ

ヘキシル基、シクロヘプチル基等)または、炭素数6~12の置換されてもよいアリール基(例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フロロフェニル基、メチルクロロフェニル基、ジフロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、メチルカルボニルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、メタンスルホニルフェニル基、シアノフェニル基等)などが挙げられる。

【0078】上記の一般式(U)で示される共重合体成分は、1種または2種以上用いられるが、その含有量は、樹脂(A)中30~90重量%であることが好ましく、より好ましくは、50~85重量%である。

【0079】樹脂(A)は、上記の重合体成分と共に、これらと共重合可能な他の重合体成分をさらに含有していてもよい。このような他の重合体成分としては、例えば一般式(U)で説明した以外の置換基を含有するメタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類に加え、α-オレフィン類、カルボン酸ビニルまたはアリル酸エステル類(例えばカルボン酸として、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、安息香酸、ナフタレンカルボン酸等)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルエーテル類、イタコン酸エステル類(例えばジメチルエステル、ジエチルエステル等)、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、スチレン類(例えばスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、N、N-ジメチルアミノメチルスチレン、メトキシカルボニルスチレン、メタンスルホニルオキシスチレン、ビニルナフタレン等)ビニルスルホン含有化合物、ビニルケトン含有化合物、複素環ビニル類(例えばビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルチオフェン、ビニルイミダゾリン、ビニルピラゾール、ビニルジオキサソ、ビニルキノリン、ビニルテトラゾール、ビニルオキサジン等)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら他の重合体成分は、樹脂(A)の転写性を阻害しない範囲で、任意に用いることができるが、具体的には樹脂(A)中の30重量%を超えないことが好ましい。

【0080】樹脂(A)は単独でも2種以上併用してもよい。

【0081】画像受理層の膜厚は、好ましくは0.1~10μm、より好ましくは0.5~5μmの範囲である。膜厚が0.1μm以上あれば、油性インクの画像形成・密着性が十分良好に行われ、また10μm以上になると、非画像部の完全除去と、画像部のレジスト性ととの調節が不具合となり易くなり好ましくない。

【0082】本発明の画像受理層には、他の成分を含有してもよい。含有されてもよい他の成分として、無機顔料が挙げられ、例えば、カオリン、クレイ、炭酸カルシ

ウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、シリカ、アルミナ等が挙げられる。これらの無機顔料を併用する場合には、画像受理層の全組成物中、1～80重量%が好ましく、より好ましくは5～50重量%であり、特に5～30重量%が好ましい。

【0083】さらには、特開平4-201387号公報、同4-223196号公報、同4-319491号公報、同5-58071号公報、同4-353495号公報、同5-119545号公報等に記載の特定の官能基を含有する樹脂粒子を含有させてもよい。

【0084】これら無機顔料あるいは樹脂粒子が、上記の使用範囲の中で用いられることで、油性インクの画像形成時におけるインク画像の滲みが抑制され、かつ印刷版とするアルカリ処理液による非画像部の除去性とインク画像部のレジスト性が十分に調整され、また画像部層の膜強度も向上することで好ましい。

【0085】画像受理層には、接着性、成膜性膜強度等種々の特性を向上させるために、他の添加剤を用いてもよい。

【0086】例えば接着性の調整のために、ロジン、石油樹脂、シリコンオイル等、支持体の濡れ性の改良や溶解粘度を低下させる可塑剤および軟化剤としてポリブテン、DOP、DBP、低分子スチレン樹脂、低分子ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等、また酸化防止剤として高分子ヒンダード多価フェノール、トリアジン誘導体等を加えることができる。

【0087】本発明の画像受理層は、平板印刷可能な親水性表面を有する耐水性支持体上に設けられる。

【0088】本発明に用いられる、平板印刷可能な親水性表面を有する耐水性支持体は、平板印刷に適した親水性表面を提供するものであればよく、従来のオフセット印刷に使用される支持体をそのまま用いることができる。具体的には、プラスチックシート、耐刷性を施した紙、アルミニウム板、亜鉛板、銅-アルミニウム板、銅-ステンレス板、クロム-銅板等のバイメタル板、クロム-銅-アルミニウム板、クロム-鉛-鉄板、クロム-銅-ステンレス板等のトライメタル板等の親水性表面を有する基板が用いられる。その厚さは0.1～3mm、特に0.1～1mmが好ましい。

【0089】アルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、ケイ酸ナトリウム、フッ化ジルコニウム酸カリウム、リン酸塩等の水溶液への浸漬処理、または陽極酸化処理等の表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許2,714,066号に記載されているように、砂目立てした後ケイ酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板、特公昭47-5125号公報に記載されているように、アルミニウム板を陽極酸化処理した後、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液

に浸漬処理したのもも好適に使用される。

【0090】上記陽極酸化処理は、例えば、リン酸、クロム酸、硫黄、ホウ酸等の無機酸、もしくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液、または非水溶液の単独または二種以上を組み合わせた電解液中で、アルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0091】また、米国特許3,658,662号に記載されているようなシリケート電着も有効である。西独特許公開1,621,478号に記載のポリビニルスルホン酸による処理も適当である。

【0092】これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される他に、その上に設けられるインク画像との密着性向上のために施されるものである。また、支持体と画像を形成した画像受理層との間との接着性を調節するために、支持体表面に表面層を設けてもよい。

【0093】プラスチックシートまたは紙を支持体とする場合には、当然のことながら画像部位外が親水性でなければならぬことから、親水性を有する表面層を設けたものが用いられる。具体的には公知の直描型平板印刷用原版またはその画像受理層を有する非転写材を用いることができる。

【0094】以下に本発明に用いられる油性インクについて説明する。

【0095】本発明に用いる電気抵抗 $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒として好ましくは直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、または芳香族炭化水素、およびこれらの炭化水素のハロゲン置換体がある。例えばオクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、アイソパー-E、アイソパー-G、アイソパー-H、アイソパー-L (アイソパー; エクソン社の商品名)、シェルゾール70、シェルゾール71 (シェルゾール; シェルオイル社の商品名)、アムスコOMS、アムスコ460溶剤 (アムスコ; スピリッツ社の商品名)等を単独あるいは混合して用いる。なお、このような非水溶媒の電気抵抗の上限値は $10^{16} \Omega \text{cm}$ 程度であり、誘電率の下限値は1.85程度である。

【0096】上記の非水溶媒中に樹脂粒子としては、ガラス転移点 $-5^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ もしくは軟化点 $33^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ の樹脂(P)が好ましく、より好ましくは、軟化点 $38^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは、ガラス転移点 $15^\circ\text{C} \sim 88^\circ\text{C}$ もしくは軟化点 $38^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ である。

【0097】樹脂(P)の重量平均分子量 M_w は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 8 \times 10^5$ 、より好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であ

る。

【0098】このような樹脂(P)として具体的には、オレフィン重合体および共重合体(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-メタクリレート共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等)、塩化ビニル共重合体(例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等)、塩化ビニリデン共重合体、アルカン酸ビニル重合体および共重合体、アルカン酸アリル重合体および共重合体、スチレンおよびその誘導体の重合体ならびに共重合体(例えばブタジーン-スチレン共重合体、イソプレン-スチレン共重合体、スチレン-メタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等)、アクリロニトリル共重合体、メタクリロニトリル共重合体、アルキルビニルエーテル共重合体、アクリル酸エステル重合体および共重合体、メタクリル酸エステル重合体および共重合体、イタコン酸ジエステル重合体および共重合体、無水マレイン酸共重合体、アクリルアミド共重合体、メタクリルアミド共重合体、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ケトン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、水酸基およびカルボキシル基変性ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂、ロジン系樹脂、水素添加ロジン樹脂、石油樹脂、水素添加石油樹脂、マレイン酸樹脂、テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、クロマン-インデン樹脂、環化ゴム-メタクリル酸エステル共重合体、環化ゴム-アクリル酸エステル共重合体、窒素原子を含有しない複素環を含有する共重合体(複素環として例えば、フラン環、テトラヒドロフラン環、チオフェン環、ジオキサソラン環、ジオキソフラン環、ラクトン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、1,3-ジオキサタン環等)、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0099】本発明に供される油性インク中には、前記の分散樹脂粒子とともに、製版後の版を検版する等のために着色成分として色材を含有させることもできる。

【0100】色材成分は前記分散樹脂粒子中に色材を含有させて着色粒子としてもよいし、色材自身を分散粒子として前記非水溶媒中に分散させてもよい。

【0101】色材としては、従来から油性インク組成物あるいは静電写真用液体現像剤に用いられている顔料および染料であればどれでも使用可能である。

【0102】顔料としては、無機顔料、有機顔料を問わず、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用することができる。具体的には、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、ウルトラマリンブルー、プルシアンブルー、コバルトブルー、ア

ゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料、等の従来公知の顔料を特に限定することなく用いることができる。

【0103】染料としては、アゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノイミン染料、キサテン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノロン染料、ナフトキノロン染料、フタロシアニン染料、金属フタロシアニン染料、等の油性染料が好ましい。

【0104】これらの顔料および染料は、単独で用いてもよいし、適宜組み合わせ使用することも可能であるが、インク全体に対して0.1~5重量%の範囲で含有されることが望ましい。

【0105】本発明の非水溶媒中に、分散された樹脂粒子、更には着色粒子等を含めて、これらの粒子の平均粒径は0.05 μm ~5 μm が好ましい。より好ましくは0.1 μm ~1.0 μm であり、更に好ましくは0.1 μm ~0.5 μm の範囲である。この粒径はCAPA-500(堀場製作所(株)製商品名)により求めたものである。

【0106】本発明に用いられる非水系分散樹脂粒子は、従来公知の機械的粉碎方法または重合造粒方法によって製造することができる。機械的粉碎方法としては、必要に応じて、樹脂粒子とする材料を混合し、熔融、混練を経て従来公知の粉碎机で直接粉碎して、微粒子とし、分散ポリマーを併用して、更に湿式分散機(例えばボールミル・ペイントシェーカー、ケデイミル、ダイノミル等)で分散する方法、樹脂粒子成分となる材料と、分散補助ポリマー(または被覆ポリマー)を予め混練して混練物とした後粉碎し、次に分散ポリマーを共存させて分散する方法等が挙げられる。具体的には、塗料または静電写真用液体現像剤の製造方法を利用することができ、これらについては、例えば、植木憲二監訳「塗料の流動と顔料分散」共立出版(1971年)、「ソロモン、塗料の科学」、「Paint and Surface Coating Theory and Practice」、原崎勇次「コーティング工学」朝倉書店(1971年)、原崎勇次「コーティングの基礎科学」槇書店(1977年)等の成書に記載されている。

【0107】また、重合造粒法としては、従来公知の非水系分散重合方法が挙げられ、具体的には、室井宗一監修「超微粒子ポリマーの最新技術」第2章、CMC出版(1991年)、中村孝一編「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」第3章、(日本科学情報(株)1985年刊)、K.E.J.Barrett「Dispersion Polymerization in Organic Media」John Wiley(1975年)等の成書に記載されている。

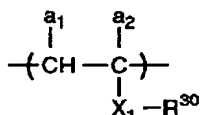
【0108】通常、分散粒子を非水溶媒中で分散安定化するために、分散ポリマーを併用する。分散ポリマーは非水溶媒に可溶性の繰り返し単位を主成分として含有し、かつ平均分子量が、重量平均分子量Mwで $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ が好ましく、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ の範囲である。

【0109】本発明に供される分散ポリマーの好ましい可溶性の繰り返し単位として、下記一般式(V)で示される重合成分が挙げられる。

一般式(V)

【0110】

【化15】



【0111】一般式(V)において、 X_1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ または $-\text{O}-$ を表す。

【0112】Rは、炭素数10~32のアルキル基またはアルケニル基を表し、好ましくは炭素数10~22のアルキル基またはアルケニル基を表し、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、無置換のものが好ましいが、置換基を有していてもよい。

【0113】具体的には、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等が挙げられる。

【0114】 a_1 および a_2 は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、炭素数1~3のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、 $-\text{COO}-\text{Z}'$ または $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{Z}'$

〔 Z' は、水素原子または置換されていてもよい炭素数22以下の炭化水素基(例えば、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基、アリール基等)を表す〕を表す。

【0115】 Z' は、具体的には、水素原子のほか、炭化水素基を表し、好ましい炭化水素基としては、炭素数1~22の置換されてもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、2-クロロエチル基、2-プロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-プロモプロピル基等)、炭素数4~18の置換されてもよいアルケニル基(例えば、2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等)、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等)、炭素数5~8の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基等)、および炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プトキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、プロモフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、プトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、プロピオアミドフェニル基、ドデシロイルアミドフェニル基等)が挙げられる。

【0116】分散ポリマーにおいて一般式(V)で示される繰り返し単位とともに、他の繰り返し単位を共重合成分として含有してもよい。他の共重合成分としては、一般式(V)の繰り返し単位に相当する単量体と共重合可能な単量体よりなるものであればいずれの化合物でもよい。

【0117】分散ポリマーにおける一般式(V)で示される重合体成分の存在割合は、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは60重量%以上である。

【0118】本発明の油性インク中の分散樹脂粒子および着色粒子(あるいは色材粒子)は、好ましくは正荷電または負荷電の検電性粒子である。

【0119】これら粒子に検電性を付与するには、湿式静電写真用現像剤の技術を適宜利用することで達成可能である。具体的には、前記の「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」139~148頁、電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」497~505頁(コロナ社、1988年刊)、原崎勇次「電子写真」16(No. 2)、44頁(1977年)等に記載の検電材料および他の添加剤を用いることで行なわれる。

【0120】具体的には、例えば、英国特許第893429号、同第934038号、米国特許第1122397号、同第3900412号、同第4606989号、特公平4-51023号公報、同6-19595号公報、同6-19596号公報、同6-23865号公報、特開昭60-185963号、特開平2-13965号等に記載されている。

10

20

30

40

50

【0121】上述のような荷電調節剤は、担体液体である分散媒1000重量部に対して0.001~1.0重量部が好ましい。更に所望により各種添加剤を加えてもよく、それら添加物の総量は、油性インクの電気抵抗によってその上限が規制される。即ち、分散粒子を除去した状態のインクの電気抵抗が $10^9 \Omega \text{cm}$ より低くなると良質の連続階調像が得られ難くなるので、各添加物の添加量を、この限度内でコントロールすることが必要である。

【0122】次に、前記した平板印刷原版（以下「マスター」とも称する）上に画像を形成する方法を説明する。このような方法を実施する装置系としては例えば図1に示すものがある。

【0123】図1に示す装置系は油性インクを使用するインクジェット記録装置1を有するものである。

【0124】図1のように、まず、マスター2に形成すべき画像（図形や文章）のパターン情報を、コンピュータ3のような情報供給源から、パス4のような伝達手段を通し、油性インクを使用するインクジェット記録装置1に供給する。記録装置1のインクジェット記録用ヘッド10は、その内部に油性インクを貯え、記録装置1内にマスター2が通過すると、前記情報に従い、インクの微小な液滴をマスター2に吹き付ける。これにより、マスター2に前記パターンでインクが付着する。

【0125】こうしてマスター2に画像を形成し終え、製版マスター（製版印刷原版）を得る。

【0126】図1の装置系におけるようなインクジェット記録装置の構成例を図2および図3に示す。図2および図3では図1と共通する部材は共通の符号を用いて示している。

【0127】図2はこのようなインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図であり、図3はヘッドの部分断面図である。

【0128】インクジェット記録装置に備えられているヘッド10は、図2、図3に示されるように、上部ユニット101と下部ユニット102とで挟まれたスリットを有し、その先端は吐出スリット10aとなっており、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には油性インク11が満たされた状態になっている。

【0129】ヘッド10では、画像のパターン情報のデジタル信号に従って、吐出電極10bに電圧が印加される。図2に示されるように、吐出電極10bに対向する形で対向電極10cが設置されており、対向電極10c上にはマスター2が設けられている。電圧の印加により、吐出電極10bと、対向電極10cとの間には回路が形成され、ヘッド10の吐出スリット10aから油性インク11が吐出され対向電極10cに設けられたマスター2上に画像が形成される。

【0130】吐出電極10bの幅は、高画質の画像形成、例えば印字を行うためにその先端はできるだけ狭い

ことが好ましい。

【0131】例えば油性インクを図3のヘッド10に満たし、先端が $20 \mu\text{m}$ 幅の吐出電極10bを用い、吐出電極10bと対向電極10cの間隔を 1.5mm として、この電極間に 3KV の電圧を 0.1 ミリ秒印加することで $40 \mu\text{m}$ のドットの印字をマスター2上に形成することができる。

【0132】本発明では、以上のようにして得られた平板印刷用原版を、アルカリ性液にて化学反応処理し、非画像部の画像受理層のみを溶解または膨潤して離脱すること等により完全に除去することで、平板印刷版を作製することができる。画像受理層を除去するためには、処理液による反応の他に化学的光学活線による脱保護反応を併用しても良い。

【0133】処理液は通常所定のpHに調整された水溶液を用いる。pHの調整には、公知のpH調整剤を用いることができる。適用されるpH域は $\text{pH}8 \sim 12.5$ のアルカリ性領域が好ましい。アルカリ性処理液とする化合物としては、従来公知の無機化合物または有機化合物のいずれでも良く、例えば、炭酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、有機アミン化合物等を単独または混合して用いることができる。

【0134】さらには、親水性反応を迅速化するために併用できる化合物として、パーソン（Pearson）の求核定数 n [R. G. Pearson & H. Sobel, J. Amer. Chem. Soc., 90, 319 (1968)] が 5.5 以上の値を有する置換基を含有し、かつ蒸留水100重量部中に1重量部以上溶解する求核性化合物が挙げられる。

【0135】具体的な化合物としては、例えばヒドラジン、ヒドロキシルアミン、亜硫酸塩（アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、亜鉛塩等）チオ硫酸塩等が挙げられ、また、分子内にヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、アミノ基から選ばれた少なくとも1つの極性基を含有するメルカプト化合物、ヒドラジド化合物、スルフィン酸化合物、第1級アミン化合物、第2級アミン化合物等が挙げられる。

【0136】例えばメルカプト化合物として、2-メルカプトエタノール、2-メルカプトエチルアミン、N-メチル-2-メルカプトエチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メルカプトエチルアミン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、メルカプトベンゼンカルボン酸、2-メルカプトエンスルホン酸、2-メルカプトエチルホスホン酸、メルカプトベンゼンスルホン酸、2-メルカプトプロピオニルアミノ酢酸、2-メルカプト-1-アミノ酢酸、1-メルカプトプロピオニルアミノ酢酸、1, 2-ジメルカプトプロピオニルアミノ酢酸、2, 3-ジヒドロキシプロピルメルカプタン、2-メチル-2-メルカプト-1-アミノ酢酸等を、スルフィン酸化合物として、2-ヒドロキシエ

10

20

30

40

50

チルスルフィン酸、3-ヒドロキシプロパンスルフィン酸、4-ヒドロキシブタンスルフィン酸、カルボキシベンゼンスルフィン酸、ジカルボキシベンゼンスルフィン酸等を、ヒドラジド化合物として、2-ヒドラジノエタノールスルホン酸、4-ヒドラジノブタンスルホン酸、ヒドラジノベンゼンスルホン酸、ヒドラジノ安息香酸、ヒドラジノベンゼンカルボン酸等を、第1級または第2級アミン化合物として、例えばN-(2-ヒドロキシエチル)アミン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、トリ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)アミン、N,N-ジ(2,3-ジヒドロキシプロピル)アミン、2-アミノプロピオン酸、アミノ安息香酸、アミノピリジン、アミノベンゼンジカルボン酸、2-ヒドロキシエチルモルホリン、2-カルボキシエチルモルホリン、3-カルボキシピペラジン等を挙げることができる。

【0137】これら処理液中の求核性化合物の存在量は好ましくは0.05~10モル/リットル、より好ましくは0.1~5モル/リットルである。また、処理液のpHは8以上が好ましい。

【0138】処理液は、上記した求核性化合物およびpH調整剤以外に、他の化合物を含有しても良い。例えば水に可溶性の有機溶媒を、水100重量部中に1~50重量部含有していてもよい。このように、水に可溶性の有機溶媒としては、例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、プロパギルアルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等)、エーテル類(ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロピラン等)、アミド類(ジメチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、ギ酸エチル、スルホラン、テトラメチル尿素等)等が挙げられる。これらは単体または2種以上を混合して用いても良い。

【0139】また、界面活性剤を水100重量部中に0.1~20重量部含有しても良い。界面活性剤としては、従来公知のアニオン性、カオチン性またはノニオン性の各界面活性剤が挙げられる。例えば、堀口博「新界面活性剤」(1975年刊)三共出版(株)、小田良平、寺*

*村一広「界面活性剤の合成とその応用」(1980年刊)槇書店等に記載されている化合物を用いることができる。さらに、処理液の保存時の防腐蚀性、防菌性向上のために、従来公知の防腐蚀性化合物、防菌性化合物を併用しても良い。処理の温度は15~60℃、浸漬時間は10秒~5分間が好ましい。さらに処理時に、超音波の適用または機械的な摺動(ブラシなどでこする等)等の物理的操作を併用しても良い。

【0140】他方、化学的活性光線の照射により、脱保護反応する場合に用いられる光線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、 γ 線、 α 線等いずれでも良いが、好ましくは紫外線、より好ましくは波長310nm~500nmの範囲の光線である。一般には高圧または超高圧の水銀ランプ等が用いられる。光照射処理は通常5cm~50cmの距離から10秒~10分間の照射で十分に行うことができる。このようにして光照射した後、上記のような水溶性溶液中に浸漬することで容易に非画像部の画像受層を除去することができる。

【0141】

20 【実施例】以下に実施例を示して、本発明を詳細に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0142】〔インク用樹脂粒子の製造例〕

樹脂粒子(PL)の製造例1:(PL-1)

下記構造の分散安定用樹脂(Q-1)10g、酢酸ビニル100gおよびアイソパーH384gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度70℃に加温した。重合開始剤として2,2'-アゾビス(イソバレロニトリル)

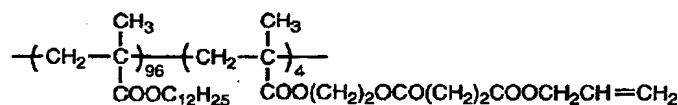
30 (略称A. I. V. N.) 0.8gを加え、3時間反応した。開始剤を添加して20分後に白濁を生じ、反応温度は88℃まで上昇した。更に、この開始剤0.5gを加え、2時間反応した後、温度を100℃に上げ2時間攪拌し未反応の酢酸ビニルを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率90%で平均粒径0.23 μ mの単分散性良好なラテックスであった。粒径はCAPA-500(堀場製作所(株)製)で測定した。

40 【0143】上記白色分散物の一部を、遠心分離機(回転数 1×10^4 r.p.m.、回転時間60分)にかけて、沈降した樹脂粒子分を、捕集・乾燥した。樹脂粒子分の重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算GPC値)は 2×10^5 、ガラス転移点(Tg)は38℃であった。

【0144】

【化16】

分散安定用樹脂 (Q-1)



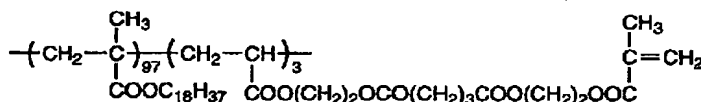
【0145】樹脂粒子 (PL) の製造例: (PL-2)
下記構造の分散安定用樹脂 (Q-2) 14g、およびア
イソパーG382gの混合溶液を窒素気流下攪拌しなが
ら温度50℃に加温した。これに、メチルメタクリレ
ート20g、メチルアクリレート80gおよび2, 2'-
アゾビス (2-シクロプロピルプロピオニトリル) (略
称A. C. P. P.) 0.8gの混合物を滴下時間1時*
分散安定用樹脂 (Q-2)

Mw 5×10^4 (重量組成比)

* 間で滴下し、そのまま更に1時間反応した。更にA.
C. P. P. 0.8gを加え2時間反応し、次にA.
I. V. N. O. 8gを加えて温度80℃に加温し2時
間、さらにA. I. V. N. O. 5gを加えて2時間反
応を行なった。

【0146】

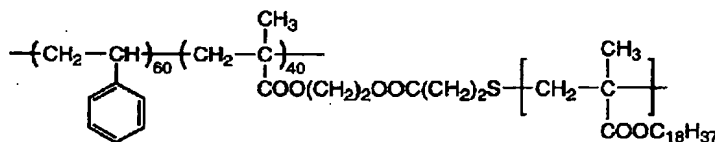
【化17】



【0147】次に、温度100℃に加温し、減圧度10
~20mmHg下に未反応単量体を留去した後、冷却し、2
00メッシュナイロン布を通し、得られた白色分散物は
重合率98%で平均粒径0.17μmの単分散性良好な
ラテックスであった。樹脂粒子分のMwは 2×10^5 、
Tgは30℃であった。

【0148】樹脂粒子 (PL) の製造例: (PL-3)
下記構造の分散安定用樹脂 (Q-3) 12g、およびア
イソパーH553gの混合溶液を窒素気流下攪拌しなが
ら温度50℃に加温した。

分散安定用樹脂 (Q-3)

Mw 6×10^4

※ 【0149】これに、メチルメタクリレート50g、エ
チルアクリレート50g、3-メルカプトプロピオン酸
メチル1.3gおよびA. C. P. P. 1.0gの混合
物を滴下時間30分で滴下し、そのまま更に1.5時間
反応した。更に、A. C. P. P. 0.8gを加え2時間
反応し、次にA. I. V. N. O. 8gを加えて温度8
0℃に設定し2時間、更にA. C. P. P. 0.5gを
加えて2時間反応を行なった。

【0150】

【化18】

Mw 6×10^4 (グラフト部のMw 1×10^4)

【0151】冷却後200メッシュのナイロン布を通し
て得られた白色分散物は重合率99%で平均粒径0.1
5μmの単分散良好なラテックスであった。樹脂粒子分
のMwは 3×10^4 でTgは37℃であった。

【0152】樹脂粒子 (PL) の製造例: (PL-4)
熱可塑性樹脂 (A) として軟化点45℃のステレン-ブ
タジエン共重合体 [(48/52)重量比] (ソルプレ
ン303、旭化成 (株) 製) 固形分を粉碎機トリオペ
ンダーで粗粉碎し、この粉碎物5g、分散安定用樹脂
(ソルプレン1205、旭化成 (株) 製) 4gおよびア

イソパーH51gを直径約4mmのガラスビーズをメデ
ィアとするペイントシェーカー (東洋精機 (株) 製) に仕
込み、20分間予備分散した。この予備分散物を、直径
0.75~1mmのガラスビーズをメディアとするダイノ
ミルKDL型 (シンマルエンタープライゼス (株) 製)
を用い、4500r.p.m.で6時間湿式分散した。これら
を200メッシュナイロン布を通して得られた白色分散
物の平均粒径は0.35μmのラテックスであった。樹
脂粒子分のMwは 1×10^5 であった。

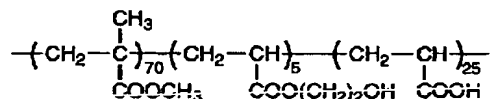
【0153】(実施例1) 下記構造の樹脂 (A-1) 8

0 g、コロイダルシリカ 20 g、およびエチレングリコールモノメチルエーテル 220 g の混合物を、湿式分散機ホモジナイザー（日本精機（株）製）を用いて回転数 3×10^3 rpm で 5 分間分散した。

【0154】

【化19】

樹脂 (A-1)



Mw 3×10^4 (重量組成比)

【0155】平版印刷用支持体として用いられる、PS 用プレート FPD プレート（富士写真フィルム（株）製）を用い、この上に上記分散物をワイヤーバーを用いて塗布し、 100°C で 1 分間乾燥して、塗布量 10 g/m^2 の画像受理層を形成し、平版印刷用原版を得た。

【0156】得られた印刷原版の表面に、蒸留水を $2 \mu\text{l}$ を乗せ、30 秒後の表面接触角（度）を、表面接触角計 (CA-D、協和界面科学（株）製）を用いて測定したところ、 65° であった。

【0157】次いでこの原版上に画像の形成を行った。

【0158】パソコン出力を描画できるグラフテック社製サーボ・プロッター DA8400 を改造し、ペン・プロッター部に図 2 に示したインク吐出ヘッドを装着し、1.5 mm の間隔をおいた対向電極上に設置された本発明の平板印刷用原版に下記内容の油性インク (IK-1) を用いて印字を行ない製版原版を作製した。

【0159】(油性インク (IK-1)) ドデシルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合比; 95/5 重量比) を 10 g、ニグロシン 10 g およびシエルゾール 71 の 30 g をガラスビーズとともにペイントシェーカー（東京精機（株）製）に入れ、4 時間分散し、ニグロシンの微小な分散物を得た。

【0160】インク用樹脂粒子の製造例 1 の樹脂粒子 (PL-1) 6 g (固体分量として)、上記ニグロシン分散物を 2.5 g、FOC-1400 (日産化学（株）製、テトラデシルアルコール) 15 g、およびオクタデセン-半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体 0.08 g をアイソパー G の 1 リットルに希釈することにより黒色油性インクを作成した。

【0161】このようにして得られた製版物の複写画像について、光学顕微鏡の 100 倍で目視評価した。形成された画像部に滲みの発生はなく、また細線・細文字もツブレや欠落のない鮮明なもので、画像の再現性が極めて優れたものであった。

【0162】次に、上記の版を、下記内容の不感脂化処理液 (E-1) 中に、温度 35°C で 15 秒間浸漬した後、版面をゆるく毛ブラシでこすりながら非画像部の画

像受理層を除去し、十分に水洗した後、ガム引きし、オフセット用印刷版を作成した。

【0163】不感脂化処理液 (E-1)

PS 版処理剤 (DP-4 富士写真フィルム（株）製) を蒸留水で 60 倍に希釈し、更にこれに、モノエタノールアミン 3 g を加えたもの

【0164】このようにして得た印刷版を、光学顕微鏡により 200 倍の倍率で、非画像部および画像部を目視観察したところ、非画像部に画像受理の残存はなく、かつ前記した画像部の細線・細文字、網点の高解像度領域・高精細画像部の欠落も認められなかった。

【0165】この印刷版を浸し水として PS 版用浸し水 (SG-23 東京インキ（株）製) を蒸留水で 130 倍に希釈した水溶液 (pH 7.0) を用い、印刷機としてオリバー 94 型 (株) 桜井製作所製) を用い、印刷紙として中性紙を使用して、各種オフセット用色インキで印刷した。

【0166】その結果、色インキの種類にかかわらず、いずれの場合も 3 万枚以上の地汚れのない鮮明な画像の印刷物が得られた。

【0167】これに対し以下の比較例を検討した。

【0168】(比較例 1) 実施例 1 において、画像受理層を設けない他は実施例 1 と同様にして、FPD プレートにインク画像の形成を行った。

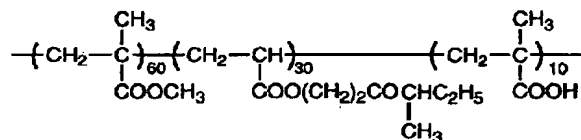
【0169】得られたプレート上の複写画像は、滲みの発生が著しく、細線・細文字のツブレや太りが見られ、画像の再現が不良であった。

【0170】(実施例 2) 下記構造の樹脂 (A-2) 70 g、アルミナ 30 g、およびトルエン 200 g の混合物を、湿式分散機ホモジナイザー（日本精機（株）製）を用いて回転数 5×10^3 rpm で 5 分間分散した。

【0171】

【化 20】

樹脂 (A-2)



Mw 6×10^4

【0172】平版印刷用支持体として用いられる、OK マスター PS 型 (王子化工（株）製) を用い、この上に上記分散物をワイヤーバーを用いて塗布し、 110°C で 20 秒間乾燥して、塗布量 10 g/m^2 の画像受理層を形成し、平版印刷用原版を得た。

【0173】得られた印刷原版の表面に、蒸留水を $2 \mu\text{l}$ を乗せ、30 秒後の表面接触角（度）を、表面接触角計 (CA-D、協和界面科学（株）製）を用いて測定したところ、 88° であった。

【0174】次いでこの原版上に実施例 1 と同様にして

画像の形成を行った。ただし油性インク（IK-1）の代わりに、下記内容の油性インク（IK-2）を用いた。

【0175】<油性インク（IK-2）>被覆用樹脂としてエチルメタクリレート／ドデシルメタクリレート（85／15重量比）共重合体（樹脂のガラス転移点45℃、Mw5×10⁴）および着色顔料としてカーボンブラック#40（三菱化成（株）製）を重量比1：1にて充分に混合した後、100℃に加熱した三本ロールミルにて熔融混練した。この混練物12g、スチレン-ブタジエン共重合体（ソルブレン1205、旭化成（株）*

不感脂化処理液（E-2）

亜硫酸アンモニウム

ネオソープ（松本油脂（株）製）

イソプロピルアルコール

を蒸留水で希釈し全量を1リットルにした後、水酸化ナトリウムでpH12.2に調整したもの。

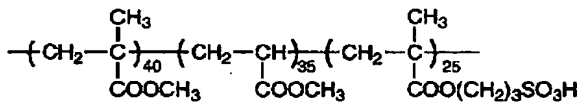
【0178】この印刷版を用いて実施例1と同様にして印刷を行ったところ、非画像部に地汚れのない実施例1と同様の高精細な印刷画質の印刷物が1万枚以上得られた。

【0179】（実施例3）下記構造の樹脂（A-3）65g、酸化チタン25g、およびコロイダルシリカ10gの混合物を、ペイントシェーカー（東洋精機（株）製）を用いて10分間分散した。

【0180】

【化21】

樹脂（A-3）



Mw 5x10⁴

【0181】平版印刷用支持体として用いられる、ストレートマスター（三菱製紙（株）製）を用い、この上に上記分散物をワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で1分間乾燥して、塗布量8g/m²の画像受理層を形成し、平版印刷用原版を得た。

【0182】得られた印刷原版の表面に、蒸留水を2μ※40

不感脂化処理液（E-3）

モノエタノールアミン

ベンジルアルコール

を蒸留水で希釈し全量を1リットルにした後、水酸化ナトリウムでpH12.0に調整したもの。

【0188】この印刷版を用いて実施例1と同様にして印刷を行ったところ、非画像部に地汚れのない実施例1と同様の高精細な印刷画質の印刷物が千枚以上得られた。

*製）4g およびアイソパーG76g よりなる混合物をグイノミルにて分散した。これによって得た濃厚液を固形分濃度が6g／リットルとなるようにアイソパーGにて希釈し、更にジオクチルスルホコハク酸ソーダを1×10⁻⁴モル／リットルとなるように添加し、黒色油性インクを作成した。

【0176】次に温度35℃とした下記内容の不感脂化処理液（E-2）の中に、得られた原版を浸漬し、ブラッシングしながら20秒間処理した後、充分に水洗し平版用印刷版を得た。

【0177】

20g

2g

30g

※1を乗せ、30秒後の表面接触角（度）を、表面接触角計（CA-D、協和界面科学（株）製）を用いて測定したところ、85°であった。

【0183】次いでこの原版上に実施例1と同様にして画像の形成を行った。ただし油性インク（IK-1）の代わりに、下記内容の油性インク（IK-3）を用いた。

【0184】<油性インク（IK-3）>インク用樹脂粒子の製造例1で得られた白色分散物（PL-1）100g およびスミカロンブラック1.5gの混合物を温度100℃に加温し、4時間加熱攪拌した。室温に冷却後200メッシュのナイロン布を通し、残存した染料を除去することで、平均粒径0.24μmの黒色の樹脂分散物を得た。

【0185】上記黒色樹脂分散物32g、ナフテン酸ジルコニウム0.05g、FOC-1600（日産化学（株）製、ヘキサデシルアルコール）10gをシエルゾール71の1リットルに希釈することにより、黒色油性インクを作成した。

【0186】次に温度30℃とした下記内容の不感脂化処理液（E-3）の中に、得られた原版を浸漬し、ブラッシングしながら15秒間処理した後、充分に水洗し平版用印刷版を得た。

【0187】

25g

20g

★【0189】（実施例4～12）実施例2において、樹脂（A-2）80gの代わりに、下記表1、表2の各樹脂（A）80gを用いた他は、実施例2と同様にして平版印刷用原版を作製した。

【0190】

【表1】

★

表2 (表1 (続き))

実施例	樹脂A	樹脂(A)の化学構造(重量組成比)
9	A-9	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \right)_{75} - \left(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right)_{15}$
10	A-10	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{65} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}}{\text{CH}} \right)_{30} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}}{\text{CH}} \right)_5$
11	A-11	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}} \right)_{60} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CONHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)}{\text{CH}} \right)_8 - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC}_3\text{H}_7}{\text{CH}} \right)_{32}$
12	A-12	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)}{\text{CH}} \right)_{75} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})}{\text{CH}} \right)_{25}$

【0192】得られた各原版の画像受理層の表面の水との接触角はいずれも55°以上であった。

【0193】次に実施例1と同様にして製版し、不感脂化处理して印刷版とした後、印刷を行ったところ、いずれの版も実施例1と同様の良好な結果を得た。

【0194】(実施例13ないし16)

〈平版印刷版の作成〉前記実施例1で作成した印刷原版を用いて、不感脂化处理を下記のようにして操作して平版印刷版を作成した。すなわち、下記表3に示した求核性化合物0.2モル、有機化合物30gおよびニューコ*

*ールB4SN(日本乳化剤(株)製)2gに蒸留水を加え1リットルとした後、pHを12.5に調整して各処理液とした。各印刷原版を各処理液中に温度30℃で15秒間浸漬し、ゆるくこすりながら不感脂化处理を行った。得られた印刷版を用い実施例1と同様の印刷条件で印刷したところ実施例1の場合と同様の良好な結果が得られた。

【0195】

【表3】

表 3

実施例	印刷原版	求核性化合物	有機化合物
9	実施例5の印刷原版	亜硫酸ナトリウム	N,N-メチルピペリジン
10	実施例6の印刷原版	チオサリチル酸	ベンジルアルコール
11	実施例8の印刷原版	システイン	N-メチルピペリジン
12	実施例7の印刷原版	チオ硫酸ナトリウム	ポリプロピレングリコール

【0196】得られた印刷版を用い実施例1と同様の印刷条件で印刷したところ実施例1の場合と同様の良好な結果が得られた。

【0197】

【発明の効果】本発明によれば、鮮明な画像の印刷物が得られ、かつ耐刷性に優れた印刷版を作成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる装置系の一例を示す概略構成図である。

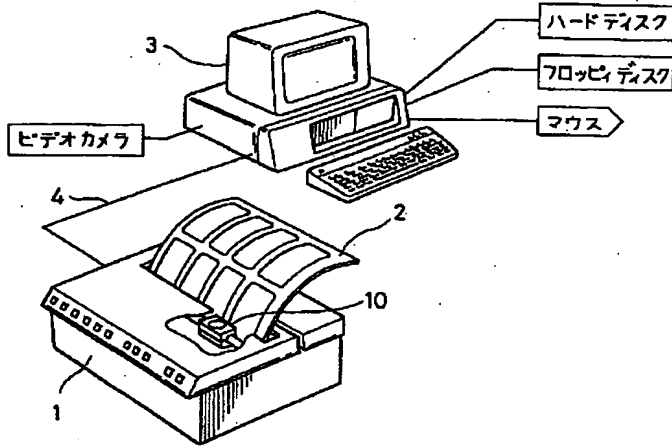
【図2】本発明に用いるインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図である。

【図3】本発明に用いるインクジェット記録装置のヘッドの部分断面図である。

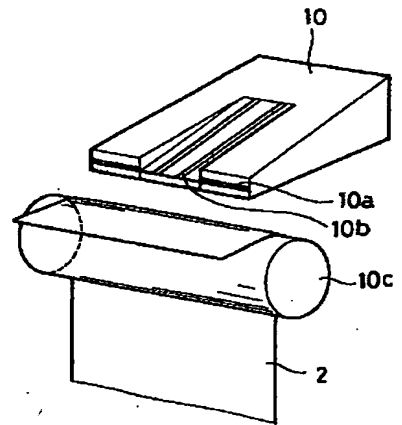
【符号の説明】

- * 1 インクジェット記録装置
- 2 マスター
- 3 コンピューター
- 4 パス
- 10 ヘッド
- 10a 吐出スリット
- 10b 吐出電極
- 10c 対向電極
- 11 油性インク
- 10 101 上部ユニット
- * 10 102 下部ユニット

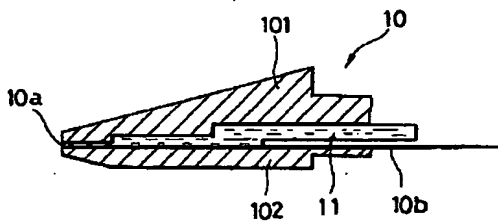
【図1】



【図2】



【図3】



[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It has the picture acceptance layer which mainly contains an alkali fusibility resin (A) on the waterproof base material which has the hydrophilic front face which can be printed monotonous. The original edition for monotonous printing whose contact angle with the water of this picture acceptance layer front face is 40 degrees or more, After forming a picture on the aforementioned picture acceptance layer by the ink-jet method which injects oily ink liquid drop-like from a nozzle, and performs image formation, The creation method of the ink-jet formula platemaking printing version which removes the non-picture section of this picture acceptance layer with pH 12.5 or less alkaline processing liquid, and uses it as the lithography version.

[Claim 2] The aforementioned oily ink is electric resistance 109. The creation method of the ink-jet formula platemaking printing version of a claim 1 that the solid-state and the hydrophobic resin particle were distributed in ordinary temperature at least in more than omegacm and the with a dielectric constant of 3.5 or less non-aqueous solvent.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the creation method of the ink-jet formula platemaking printing version using oily ink with platemaking quality of image and printing quality of image good in a detail further about the creation method of the lithography version of having used the ink-jet recording method.

[0002]

[Description of the Prior Art] The offset lithography method which performs platemaking, i.e., image formation, to the straight-writing type lithography original edition which has the picture acceptance layer of a hydrophilic front face on a waterproof base material by various methods in an inplant printing field with development of the latest business-machine machine and progress of automation, and creates the printing version has spread.

[0003] The conventional plate for straight-writing type lithography on the base material which consists of paper which performed deck-watertight-luminaire-ized processing, plastic film, etc. The picture acceptance layer (or picture acceptance layer) containing an inorganic pigment, a water soluble resin, a deck-watertight-luminaire-ized agent, etc. is prepared. The method of forming a lipophilic property picture and using as the printing version is learned by using lipophilic property ink, and forming a lipophilic property picture by the typewriter or handwriting on such the original edition for straight-writing type lithography, or carrying out the thermofusion imprint of the picture from an ink ribbon with a heat transfer printer.

[0004] However, if the printing version created by such method does not have the enough mechanical strength of the picture section and it prints, it will produce lack of the picture section easily.

[0005] Moreover, in the platemaking using the ink jet printer, the method using the oily ink which made the non-aqueous solvent the dispersion medium is indicated by JP,54-117203,A as a way ** produced since the picture blot and dryness on a plate which are produced when using the water color ink which used the dispersion medium as water are slow mitigates the fall of speed.

[0006] However, also in this method, when the printing version was actually formed, printed and seen, the blot of the picture section was seen, and at most, printing number of sheets was also a limit and about hundreds of sheets were insufficient [number of sheets].

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the creation method of the ink-jet formula platemaking printing version whose multi-sheet printing of the printed matter of a clear picture of several is enabled.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is the following. (1) It is attained by this invention of - (2).

(1) It has the picture acceptance layer which mainly contains an alkali fusibility resin (A) on the waterproof base material which has the hydrophilic front face which can be printed monotonous. The

original edition for monotonous printing whose contact angle with the water of this picture acceptance layer front face is 40 degrees or more, After forming a picture on the aforementioned picture acceptance layer by the ink-jet method which injects oily ink liquid drop-like from a nozzle, and performs image formation, The creation method of the ink-jet formula platemaking printing version which removes the non-picture section of this picture acceptance layer with pH 12.5 or less alkaline processing liquid, and uses it as the lithography version.

(2) The aforementioned oily ink is electric resistance 109. The creation method of the ink-jet formula platemaking printing version the above (1) that the solid-state and the hydrophobic resin particle were distributed in ordinary temperature at least in more than omegacm and the with a dielectric constant of 3.5 or less non-aqueous solvent.

[0009]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained in detail.

[0010] The ink-jet formula platemaking printing version by the method of this invention On the picture acceptance layer on the front face of hydrophobic prepared on the waterproof base material which has the hydrophilic front face which can be printed monotonous Characterized by forming a picture by the ink-jet method using oily ink, it is a clear picture without a blot, and compatibility with the picture acceptance layer pasted up or stuck is fully held, and the formed picture acceptance layer serves as the firm picture section which cannot produce lack of a picture tub easily.

[0011] The picture acceptance layer in this case mainly contains the resin (A) of alkali fusibility, the grade that the front face is hydrophobic is 40 degrees or more in a contact angle with water, and if it takes ink receptiveness into consideration, the range of 55 degrees - 110 degrees is especially preferably desirable [a layer] 50 more degrees - 120 degrees 50 degrees - 130 degrees.

[0012] If a contact angle with water is the above-mentioned range, the clear picture which the intensity of a picture layer which was described above is held enough, and does not produce disorder of pictures, such as a thin line, a thin character, and a half tone dot, will be formed.

[0013] In addition, a contact angle is the value measured by the sessile drop method with the contact angle meter using distilled water.

[0014] In this invention, after oily ink performs image formation, it processes with with a pH of 12.5 or less alkaline processing liquid, and a part for the picture acceptance layer of the non-picture section is removed.

[0015] Although this process is determined by the relative relation between the solubility over the alkaline processing liquid of a picture acceptance layer, the solubility over the processing liquid of the oily ink picture section, and the resist nature to the processing liquid of the oily ink picture section, while satisfying wettability with the above-mentioned water at least, the resin (A) in which meltable or swelling is possible is used for the aforementioned alkaline processing liquid.

[0016] It acts as a boil niece further below about the creation method of the ink-jet formula platemaking printing version of this invention.

[0017] First, the original edition for monotonous printing which has the picture acceptance layer used for this invention is explained.

[0018] A resin (A) removable with the alkaline processing liquid used for this invention produces a chemical reaction by the resin removed by dissolving and/or swelling by processing of alkaline processing liquid, and this processing, is hydrophilicity-ized and, as a result, includes the resin removed by dissolving and/or swelling.

[0019] One example of representation of the resin (A) removed by alkaline processing is the resin which can be removed with alkaline processing liquid, and especially a useful resin is a resin which contains a hydrophilic group for a polymer component.

[0020] Moreover, as other examples of representation, it contains in the form where the hydrophilic radical was protected by the protective group, and the resin which may make a hydrophilic radical discover according to a chemical reaction is mentioned. Any of the hydrophilicity-ized reaction by carrying out a decomposition reaction in response to irradiation of a hydrophilicity-ized reaction with

the processing liquid which used a well-known adding-water decomposition reaction, a hydrogenolysis reaction, a ***** decomposition reaction, beta-elimination reaction, nucleophilic substitution, etc. conventionally, or a chemistry activity beam of light are sufficient as the chemical reaction which can change a functional group into a hydrophilic radical.

[0021] The copolymer which specifically contains the specific polymer component illustrated below, phenol resin, an alkyd resin, a partial saponification acetic acid, vinyl resin, a xylylene resin, etc. are mentioned.

[0022] Especially, it is desirable that a resin (A) is the polymer of the following polymer component (a) and a polymer component (b) which contains either at least as specific polymerization nature.

[0023] Polymer (Component a): -CO₂H set, -CHO basis, -SO₃H set, -SO₂H Set and -P(=O)(OH)

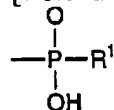
R1] Machine with which [R1 Expresses OH Basis, Hydrocarbon Group, or -OR₂ Machine (R₂ Expresses Hydrocarbon Group), A phenol nature OH basis, a cyclic-anhydride content machine, -CONHCOR₃ machine (R₃ expresses a hydrocarbon group), and -CONHSO two R₃ Polymer component containing at least one basis in a machine.

[0024] By chemical reaction processing, Polymer component (b) : -CO₂H set, -CHO basis, -SO₃H set, -SO₂H set, and -P(=O)(OH) R1 R1 is a polymer component containing at least one sort of functional groups which generate at least one basis in the machine-OH basis [showing OH basis, a hydrocarbon group, or -OR₂ machine (R₂ expresses a hydrocarbon group)].

[0025] Here, it is -P(=O)(OH) R1. The basis expressed below is shown.

[0026]

[Formula 1]



[0027] The hydrocarbon group shown by above R₁, R₂, and R₃ the aliphatic machine (for example, a methyl group --) of the carbon numbers 1-8 which may specifically be replaced An ethyl group, a propyl group, a butyl, a hexyl machine, an octyl machine, 2-chloro ethyl group, 2-methoxy ethyl group, a 3-ethoxy propyl group, an allyl group, a crotonyl machine, A butenyl group, a cyclohexyl machine, a benzyl, a phenethyl machine, a methyl benzyl, aryl groups (a phenyl group --) which may be replaced, such as a chloro benzyl, a FURORO benzyl, and a methoxybenzyl machine They are a tolyl group, an ethyl phenyl group, a propylmethyl phenyl group, a dichlorophenyl machine, a methoxypheny machine, a cyano phenyl group, an acetamide phenyl group, an acetyl phenyl group, a butoxy phenyl group, etc. [0028] Moreover, a cyclic-anhydride content machine is a basis containing at least one cyclic anhydride, and an aliphatic dicarboxylic-acid anhydride and an aromatic dicarboxylic-acid anhydride are mentioned as a cyclic anhydride to contain.

[0029] As an example of an aliphatic dicarboxylic-acid anhydride, a succinic-acid anhydride, a glutaconic-acid anhydride, A maleic-acid anhydride ring, a cyclopentane -1, 2-dicarboxylic-acid anhydride ring, A cyclohexane -1, 2-dicarboxylic-acid anhydride ring, a cyclohexene -1, 2-dicarboxylic-acid anhydride ring, 2, a 3 bicyclo [2.2.2] OKUTAJIKARUBONSAN anhydride ring, etc. may be mentioned, and, as for these rings, alkyl groups, such as halogen atoms, such as for example, a chlorine atom and a bromine atom, a methyl group, an ethyl group, a butyl, and a hexyl machine, etc. may be replaced.

[0030] As an example of an aromatic dicarboxylic-acid anhydride, examples, such as a phthalic-acid anhydride ring, a naphthalene-dicarboxylic-acid anhydride ring, a pyridinecarboxylic acid anhydride ring, and a thiophene-dicarboxylic-acid anhydride ring, may be given, and, as for these rings, alkyl groups, such as halogen atoms, such as for example, a chlorine atom and a bromine atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl, a hydroxyl, a cyano group, a nitro group, alkoxy carbonyl groups (for example, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl machine, etc.)

[0031] A polymer component (a) is explained in full detail below. In a polymer component (a), one piece or two pieces are sufficient as a hydrophilic radical.

[0032] A polymer component (a) is not limited especially that what is necessary is just a copolymerization component containing a specific polar group which was described above. The vinyl system compound containing such a polar group is mentioned, for example, the example of the copolymerization component of polar-group content is indicated by ***** (1986 annual publications) edited "a macromolecule data handbook [a basic volume]" by the Society of Polymer Science, Japan etc. concrete -- an acrylic acid, alpha, and/or beta substitution acrylic acid (for example, alpha-acetoxy object --) alpha-acetoxy methyl object, alpha-(2-AMINO) methyl object, alpha-chloro object, alpha-BUROMO object, an alpha-chloro-beta-methoxy object, alpha, beta-dichloro object, etc., Methacrylic acid, itaconic-acid, and itaconic-acid half ester and itaconic-acid half amides a crotonic acid and 2-alkenyl carboxylic acids (for example, 2-pentene acid --) A 2-methyl-2-hexene acid, 2-octenate, a 4-methyl-2-hexene acid, Maleic acids, such as 4-ethyl-2-octenate, maleic-acid half ester, Maleic-acid half amides, a vinylbenzene carboxylic acid, a vinylbenzene sulfonic acid, The compound containing this polar group etc. is mentioned into the substituent of the ester derivative of the half-ester derivatives of the vinyl group of a vinyl sulfonic acid and dicarboxylic acids, or an allyl group and these carboxylic acids, or a sulfonic acid, and an amide derivative.

[0033] Among a resin (A), the content of a polymerization component (a) has 10 - 70 desirable % of the weight, and is 15 - 50 % of the weight more preferably.

[0034] The polymer component (b) which may be contained in a resin (A) is explained.

[0035] First, the functional group which generates at least one cull BOSHIKIRU machine according to a chemical reaction is explained.

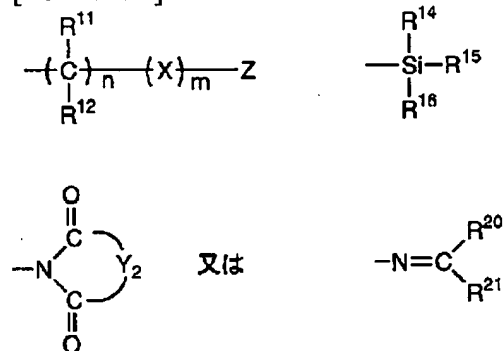
[0036] According to the desirable mode of this invention, as a cull BOSHIKIRU machine generation functional group, the functional group shown by the following formula (I) is mentioned, for example.

[0037] -COO-L1 (I)

It sets at a ceremony (I) and is L1. The following basis is expressed.

[0038]

[Formula 2]



[0039] Even if R11 and R12 are mutually the same, they may differ from each other, and they express a hydrogen atom or a hydrocarbon group here. X expresses an aromatic machine. Z A hydrogen atom, a halogen atom, a trihalomethyl group, An alkyl group, a cyano group, and -NO2 A machine, -SO2 Z1 machine (Z1 shows a hydrocarbon group), - Expressing COOZ2 machine (Z2 showing a hydrocarbon group), -OZ3, or (Z3 showing a hydrocarbon group) -COZ4 machine (Z4 showing a hydrocarbon group), n and m express 0, 1, or 2, respectively. However, Z is not a hydrogen atom when both n and m are 0.

[0040] it may differ, even if R20 and R21 are mutually the same as R14, R15, and R16 row, and a hydrocarbon group or -OZ5 machine (Z5 shows a hydrocarbon group) is expressed Y2 The organic residue which forms an annular imido basis is expressed. even if R20 and R21 are the same, they may differ from each other, and they express a hydrocarbon group

[0041] It explains in more detail below.

[0042] even when the above R11 and R12 is mutually the same -- differing -- **** -- desirable -- a hydrogen atom -- or the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-12 which may be replaced and

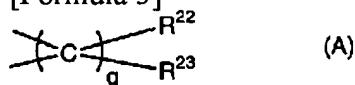
the letter alkyl group of branching (for example, a methyl group --) An ethyl group, a propyl group, a chloro methyl group, a dichloro methyl group, a TORIKURORO methyl group, A trifluoromethyl machine, a butyl, a hexyl machine, an octyl machine, a decyl group, The phenyl group by which a hydroxyethyl machine, 3-chloropropyl machine, etc. are expressed, and X may be replaced preferably, or a naphthyl group (for example, a phenyl group, a methylphenyl machine, and a chlorophenyl machine --) A dimethylphenyl machine, a chloro methylphenyl machine, a naphthyl group, etc. are expressed. Preferably Z A hydrogen atom, a halogen atom (for example, a chlorine atom, a fluorine atom, etc.), A trihalomethyl group (for example, a TORIKURORO methyl group, a trifluoromethyl machine, etc.), the shape of a straight chain by which carbon numbers 1-12 may be replaced, and the letter alkyl group of branching (for example, a methyl group --) A chloro methyl group, a dichloro methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, A hexyl machine, a tetrafluoro ethyl group, an octyl machine, a cyano ethyl group, -CN bases [, such as a chloro ethyl group,], -NO₂ machine, and -SO₂ Z₁[-- Z₁ -- an aliphatic machine (for example, alkyl group: by which carbon numbers 1-12 may be replaced -- concrete -- a methyl group --) An ethyl group, a propyl group, a butyl, a chloro ethyl group, a pentyl machine, an octyl machine, etc., Specifically The aralkyl machine with which carbon numbers 7-12 may be replaced : A benzyl, A phenethyl machine, a chloro benzyl, a methoxybenzyl machine, a chloro phenethyl machine, Aromatic machines, such as a methyl phenethyl machine (for example, on the phenyl group and naphthyl-group:concrete target which may contain a substituent) A phenyl group, a chlorophenyl machine, a dichlorophenyl machine, a methylphenyl machine, A methoxypheny machine, an acetyl phenyl group, an acetamide phenyl group,] machine showing a methoxycarbonyl phenyl group, a naphthyl group, etc., -COOZ₂ machine (Z₂ is the above Z₁ and homonymy), -OZ₃ machine (Z₃ is the above Z₁ and homonymy), or -COZ₄ machine (Z₄ is the above Z₁ and homonymy) is expressed. n and m express 0, 1, or 2 respectively. However, Z is not a hydrogen atom when both n and m are 0.

[0043] You may differ, even if R₂₀ and R₂₁ are mutually the same as R₁₄, R₁₅, and R₁₆ row. preferably The aliphatic machine [aliphatic machine with which carbon numbers 1-18 may be replaced An alkyl group, An alkenyl machine, an aralkyl machine, or an alicyclic machine is shown. as a substituent For example, a halogen atom, - CN Basis, -OH Basis, and -OZ₆ (Z₆ -- Alkyl Group and Aralkyl Machine --) an alicyclic machine and an aryl group are shown --] to which a machine etc. is mentioned, and the aromatic machine (for example, a phenyl group --) with which carbon numbers 6-18 may be replaced A tolyl group, a chlorophenyl machine, a methoxypheny machine, an acetamide phenyl group, -OZ₅ machines (Z₅ shows the aralkyl machine of the carbon numbers 7-12 which may be replaced, the alicyclic machine with which carbon numbers 5-18 may be replaced, and the aryl group by which carbon numbers 6-18 may be replaced), such as a naphthyl group, are expressed.

[0044] Y₂ The organic residue which forms an imido basis is expressed and the organic residue shown by the formula (A) or the formula (B) is expressed preferably.

[0045]

[Formula 3]



[0046] You may differ, even if the same. the inside of a formula (A), and R₂₂ and R₂₃ -- each -- Alkyl group [, for example, the methyl group, by which a hydrogen atom, halogen atoms (for example, a chlorine atom, a bromine atom, etc.), and carbon numbers 1-18 may be replaced respectively, An ethyl group, a propyl group, a butyl, a hexyl machine, an octyl machine, a decyl group, The dodecyl, a hexadecyl machine, an octadecyl machine, 2-chloro ethyl group, 2-methoxy ethyl group, 2-cyano ethyl group, 3-chloropropyl machine,], such as 2-(methane sulfonyl) ethyl group and 2-(ethoxy OKISHI) ethyl group, the aralkyl machine (for example, a benzyl --) with which carbon numbers 7-12 may be replaced A phenethyl machine, 3-phenylpropyl machine, a methyl benzyl, a dimethyl benzyl, alkenyl machines (for example, an allyl group --) with which carbon numbers 3-18 may be replaced, such as a

methoxybenzyl machine, a chloro benzyl, and a BUROMO benzyl A 3-methyl-2-propenyl machine, a 2-hexenyl machine, a 4-propyl-2-pentenyl machine, -SZ(s)8, such as 12-octadecenyl machine [Z8 The alkyl group of the above R22 or R23, the substituent showing the same content as an aralkyl machine and an alkenyl machine, or the aryl group (for example, a phenyl group --) which may be replaced] machine or the -NHZ9 machine (Z9 expresses the same content as the above Z8) showing a tolyl group, a chlorophenyl machine, a BUROMO phenyl group, a methoxyphenyl machine, an ethoxy phenyl group, an ethoxycarbonyl phenyl group, etc. is expressed. moreover, the monocycle (for example, a cyclopentyl ring --) of [[which may express with R22 and R23 the residue which forms a ring], 5 [for example,], or 6 member ring the bicyclo ring (for example, a bicyclo heptane ring --) containing cyclohexyl ring, 5, or 6 member ring These rings are] containing the same thing as the content which it may be replaced and was described above by R22 and R23 as a substituent, such as a bicyclo heptene ring, a bicyclo octane ring, and a bicyclo octene ring, further. q expresses the integer of 2 or 3.

[0047]

[Formula 4]



[0048] Among a formula (B), even if R24 and R25 are the same, they may differ from each other, and they express the same content as the above R22 and R23. Furthermore, R24 and R25 may express the organic residue which forms an aromatic ring continuously (for example, the benzene ring, a naphthalene ring, etc.).

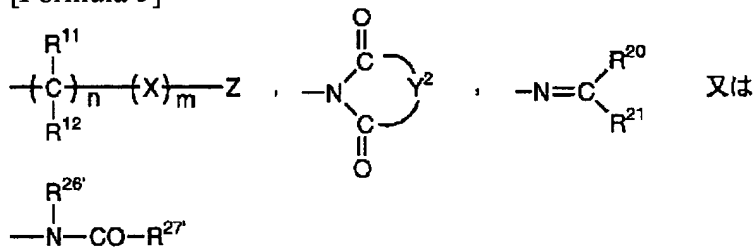
[0049] Moreover, as a functional group which generates at least one sulfonic group according to a chemical reaction, the functional group expressed with the following formula (II), for example is mentioned.

[0050] -SO₂ -O-L₂ (II)

The inside of a formula (II), and L₂ The following basis is expressed.

[0051]

[Formula 5]

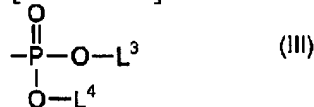


[0052] Here, R₁₁, R₁₂, X, Z, n, m, Y₂, and R₂₀ and R₂₁ express the respectively same content as the above. R_{26'} and R_{27'} express a hydrogen atom or a hydrocarbon group (the same content as the hydrocarbon group shown by R₂₂ and R₂₃), respectively.

[0053] Moreover, it is -P(=O)(OH)₂ by the chemical reaction. As a functional group which generates a machine, the functional group expressed with the following formula (III), for example is mentioned.

[0054]

[Formula 6]



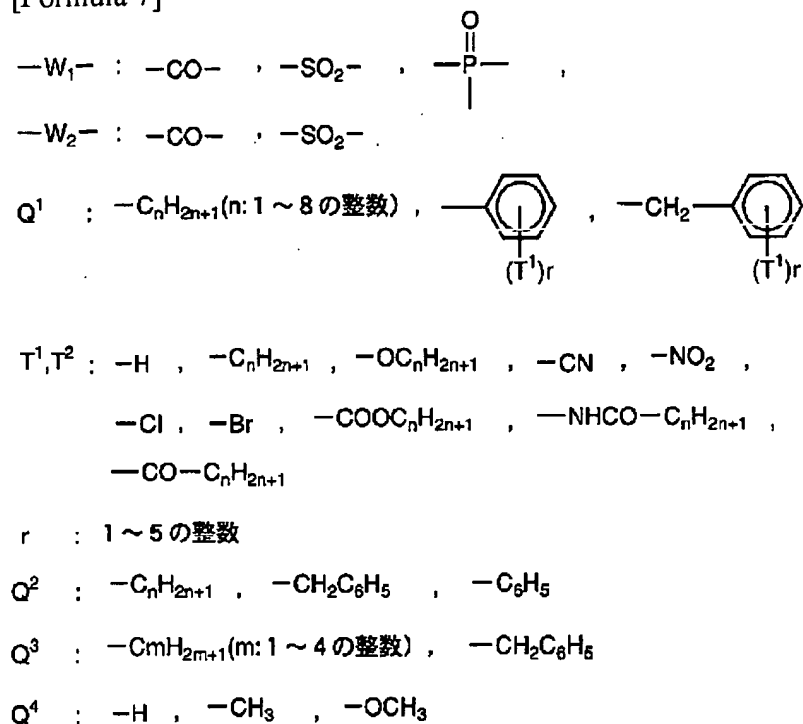
[0055] the inside of a formula (III), L₃, and L₄ even when it is the same -- you may differ -- respectively -- the above L₁ The same content is expressed. R₁ The same content as the above is expressed.

[0056] Example (a-1) - (a-30) of each functional group expressed with formula (I) - (III) described

above below is illustrated. However, the content of this invention is not limited to these. In addition, in the following example, each sign is as being shown below. moreover, each of these functional groups -- usually -- the inside of the resin of 1 or a two-piece organic copolymer component (a) -- 20 - 90wt% -- desirable -- about 25-80wt% -- what is necessary is just to contain

[0057]

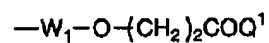
[Formula 7]



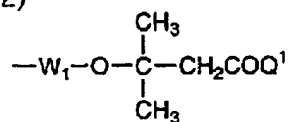
[0058]

[Formula 8]

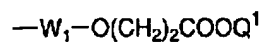
(a-1)



(a-2)



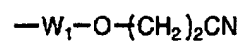
(a-3)



(a-4)



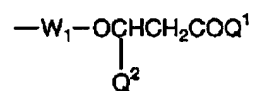
(a-5)



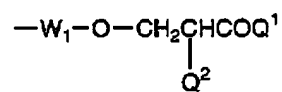
(a-6)



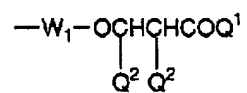
(a-7)



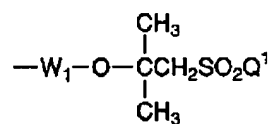
(a-8)



(a-9)



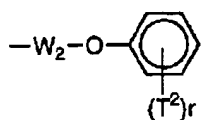
(a-10)



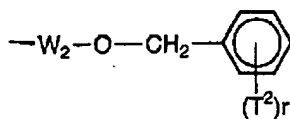
[0059]

[Formula 9]

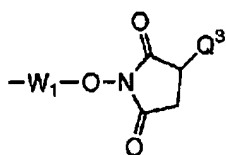
(a-11)



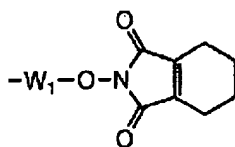
(a-12)



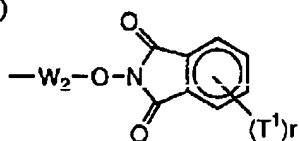
(a-13)



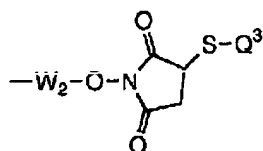
(a-14)



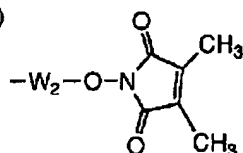
(a-15)



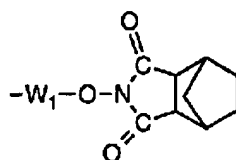
(a-16)



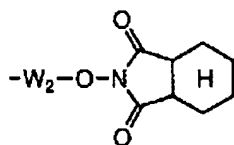
(a-17)



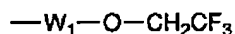
(a-18)



(a-19)



(a-20)



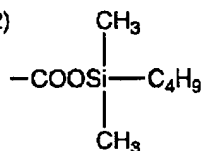
[0060]

[Formula 10]

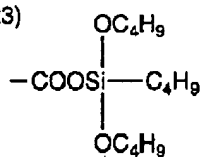
(a-21)



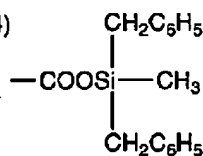
(a-22)



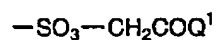
(a-23)



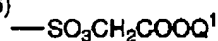
(a-24)



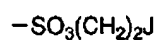
(a-25)



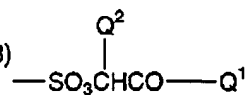
(a-26)



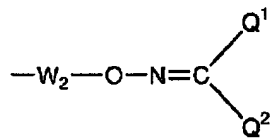
(a-27)



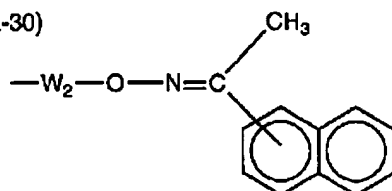
(a-28)



(a-29)



(a-30)



[0061] The $-\text{CO}_2\text{H}$ set, the $-\text{SO}_3\text{H}$ set, and $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ which can be used in this invention and which were described above. The functional group which discovers a machine by the chemical reaction is a functional group which protected these hydrophilic radicals, and the method of introduction by the chemical bond to the hydrophilic radical concerned of these protective groups can be conventionally performed easily by the well-known method.

[0062] for example, J.F.W. McOmie "Protective groups in Organic Chemistry" (Plenum Press, 1973 annual publication) and T. -- each unit process indicated by "reaction" (Maruzen Co., Ltd. 1978 annual publications) Yoshio Iwakura edited by the W. Greene "Protective groups in Organic Synthesis" (Wiley-Interscience, 1981 annual publication) Chemical Society of Japan, the composition [of the Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions experiment lecture, the 14th volume, and organic chemistry] and Kurita ***** "a reactive polymer" (Kodansha), etc. is used

[0063] As a method of introducing these functional groups into a resin (A), $-\text{COOH}$ basis, $-\text{SO}_3\text{H}$ Set and $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ Change Polymer Containing at Least One Sort of Hydrophilic Radicals Chosen from Machine Etc. into Functional Group Which Protected Each Hydrophilic Radical by Reaction. After compounding one sort or the monomer beyond it which contains the method by the so-called macromolecule reaction, or the functional group shown by said formula (I) - (III) one sort or more than it, it is obtained by the method of making it into a polymer by the polymerization reaction of this and other arbitrary monomers which may be copolymerized.

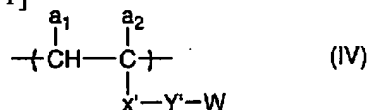
[0064] It is desirable to manufacture by the latter method (how to obtain a desired monomer beforehand and to perform the postpolymerization reaction), from the reason of being able to adjust a functional group required for this invention arbitrarily, or not mixing into a polymer, impurities (a catalyst or a by-product etc. which is used in the case of a macromolecule reaction).

[0065] For example, when introducing the functional group which generates a carboxyl group, after changing the carboxyl group into the functional group shown by the formula (I) according to the method indicated by the well-known reference which described above the carboxylic acids which specifically include a polymerization nature double bond, or the halide of the acid, for example, it can carry out by the method of manufacturing by performing polymerization reaction.

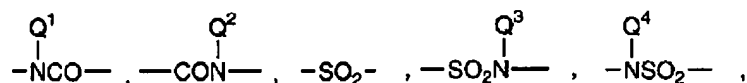
[0066] Like the above, the component like the following formula (VI) is mentioned as a copolymerization component containing a formula (I) - (III) a functional group, for example. However, it is not limited to these examples of a copolymerization component.

[0067]

[Formula 11]

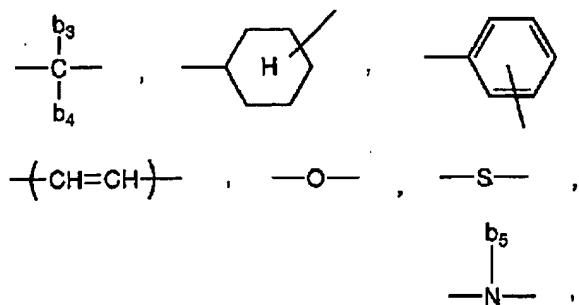


式(IV)中、X'は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、

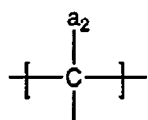


[0068] [which shows an aromatic machine or a heterocycle machine however Q_1 , Q_2 , Q_3 , and Q_4 express $(-\text{Y}'-\text{W})$ in an each hydrogen atom, a hydrocarbon group, or a formula (IV), and n shows the integer of 0-18 --]. Y' expresses the carbon-carbon to carbon bond which connects a joint machine [W] with joint machine X' and which may mind the hetero atom (as a hetero atom, an oxygen atom, a sulfur atom, and a nitrogen atom are shown), for example, is [0069].

[Formula 12]



[0070] -COO-, -CONH-, -SO₂-, -SO₂NH-, -NHCOO-, - Independent or [Which is what Becomes by Composition of Combination of Joint Units, Such as NHCONH-, however B₃, B₄, and B₅ a hydrogen atom or a hydrocarbon group (for example, a methyl group, an ethyl group, and a propyl group --) A butyl, a methoxy carbonylmethyl machine, an ethoxy carbonylmethyl machine, Aryl groups, such as aralkyl machines, such as an alkyl group of the carbon numbers 1-6 which may be replaced, a benzyl, phenethyl machines, etc., such as a butoxy carbonylmethyl machine, a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, and a chlorophenyl machine etc. W expresses the functional group expressed with formula (I) - (III). even when a₁ and a₂ are the same -- differing -- **** -- a hydrogen atom and a halogen atom (for example, a chlorine atom --) cyano groups, such as a bromine atom, and an ARUKOSHIKI carbonyl group (for example, a methoxycarbonyl group --) An ethoxycarbonyl machine, a propoxy carbonyl group, a PUTOKISHI carbonyl group, hydrocarbon groups (for example, a methyl group --), such as a hexyloxy carbonyl group An ethyl group, a propyl group, a butyl, a methoxy carbonylmethyl machine, an ethoxy carbonylmethyl machine, Aryl groups, such as aralkyl machines, such as an alkyl group of the carbon numbers 1-6 which may be replaced, a benzyl, phenethyl machines, etc., such as a butoxy carbonylmethyl machine, a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, and a chlorophenyl machine, etc. are expressed. Moreover, the [-X'-Y'] joint residue in a formula (III) is [0071].
[Formula 13]



[0072] You may make the section and the -W section connect directly.

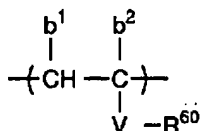
[0073] Furthermore, in order to adjust the removal nature of the non-picture section, and the resist nature of the picture section with the above-mentioned polymer component (a) and/or a polymer component (b), as for a resin (A), it is desirable to contain other polymer components. Specifically, the example of the component of the repeat unit shown by the following general formula (U) is given.

General formula (U)

[0074]

[Formula 14]

一般式 (U)



[0075] In a formula (U), V expresses -COO-, -OCO-, -O-, -CO-, -C₆H₄-, -(CH₂)_nCOO-, or -(CH₂)_nOCO-. However, n expresses the integer of 1-4. R₆₀ expresses the hydrocarbon group of carbon numbers 1-22.

[0076] b₁ And b₂ It may differ, even if the same, and an each hydrogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a cyano group, a TORIFURORO methyl group, the hydrocarbon groups

(for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, a pentyl machine, a hexyl machine, a phenyl group, a benzyl, etc.) of carbon numbers 1-7, or -COOZ11 (Z11 expresses a hydrocarbon group and the same thing as the hydrocarbon group of the above-mentioned carbon numbers 1-7 is

[0077] The alkyl group by which R60 is desirable and carbon numbers 1-18 may be replaced for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, and a pentyl machine -- a hexyl machine -- passing -- a PUCHIRU machine, an octyl machine, a decyl group, the dodecyl, and a tridecyl machine -- A tetradecyl machine, 2-chloro ethyl group, 2-BUROMO ethyl group, 2-cyano ethyl group, 2-hydroxyethyl machine, 2-methoxy ethyl group, a 2-ethoxy ethyl group, alkenyl machines (for example, a vinyl group --) with which carbon numbers 2-18 may be replaced, such as 2-hydroxypropyl machine An allyl group, an isopropenyl machine, a butenyl group, a hexenyl machine, a heptenyl machine, Aralkyl machines with which carbon numbers 7-12 may be replaced, such as an octenyl group for example, a benzyl, a phenethyl machine, a naphthyl methyl group, and 2-naphthyl ethyl group -- A methoxybenzyl machine, an ethoxybenzyl machine, a methyl benzyl, etc., The cycloalkyl machine with which carbon numbers 5-8 may be replaced (it is a PUCHIRU machine etc. to a cyclopentyl group, a cyclohexyl machine, and cyclo) or the aryl group (for example, a phenyl group --) by which carbon numbers 6-12 may be replaced A tolyl group, a xylyl group, a mesityl machine, a naphthyl group, a methoxyphenyl machine, An ethoxy phenyl group, a FURORO phenyl group, a methyl chlorophenyl machine, A JIFURORO phenyl group, a BUROMO phenyl group, a chlorophenyl machine, a dichlorophenyl machine, a methyl carbonyl phenyl group, a methoxycarbonyl phenyl group, an ethoxycarbonyl phenyl group, a methane sulfonyl phenyl group, cyano phenyl group Hitoshi, etc. are mentioned.

[0078] As for the copolymer component shown by the above-mentioned general formula (U), it is desirable one sort or that the content is 30 - 90 % of the weight among a resin (A) although two or more sorts are used, and it is 50 - 85 % of the weight more preferably.

[0079] The resin (A) may contain further other polymer components in which these and copolymerization are possible with the above-mentioned polymer component. The methacrylic esters which contain the substituent except the general formula (U) having explained, for example as such other polymer components It adds to acrylic esters and crotonic-acid ester, and they are alpha olefins, a carboxylic-acid vinyl, or allyl-compound acid ester (for example, as a carboxylic acid). An acetic acid, a propionic acid, ****, a valeric acid, a benzoic acid, a naphthalene carboxylic acid, etc., acrylonitrile, a methacrylonitrile, vinyl ether, and itaconic-acid ester (for example, dimethyl ester --) acrylamides, such as diethyl ester, methacrylamide, and styrene (for example, styrene --) Vinyltoluene, chloro styrene, N, and N-dimethylamino methyl styrene, A vinyl sulfones content compound, such as methoxycarbonyl styrene, methane sulfonyloxy styrene, and vinyl naphthalene, a vinyl ketone content compound and heterocycle vinyls (for example, a vinyl pyrrolidone --) a vinylpyridine, a vinyl imidazole, a vinyl thiophene, vinyl imidazoline, a vinyl pyrazole, a vinyl dioxane, a vinyl quinoline, a vinyl tetrazole, vinyl oxazine, etc. -- etc. -- although mentioned, it is not limited to these Although a polymer component besides these is the range which does not check the imprint nature of a resin (A) and can be used arbitrarily, it is desirable not to specifically exceed 30 % of the weight in a resin (A).

[0080] Even if independent, you may use together two or more sorts of resins (A).

[0081] The thickness of a picture acceptance layer is 0.1-10 micrometers preferably. It is 0.5-5 micrometers more preferably. It is a range. Thickness is 0.1 micrometers. If it is above, image formation and adhesion of oily ink will be performed sufficiently good, and it is 10 micrometers. If it becomes above, regulation with full removal of the non-picture section and the resist nature of the picture section becomes easy to become fault and is not desirable.

[0082] In the picture acceptance layer of this invention, you may contain other components. As other components which may be contained, an inorganic pigment is mentioned, for example, a kaolin, clay, a calcium carbonate, a barium carbonate, a calcium sulfate, a barium sulfate, a magnesium carbonate, titanium oxide, a silica, an alumina, etc. are mentioned. When using these inorganic pigments together, among all the constituents of a picture acceptance layer, 1 - 80 % of the weight is desirable, it is 5 - 50

% of the weight more preferably, and 5 - 30 % of the weight is especially desirable.

[0083] Furthermore, you may make JP,4-201387,A, a 4-223196 official report, a 4-319491 official report, a 5-58071 official report, a 4-353495 official report, a 5-119545 official report, etc. contain the resin particle containing the specific functional group of a publication.

[0084] It is desirable because the removal nature of the non-picture section and the resist nature of the ink picture section with the alkali-treatment liquid which a blot of the ink picture at the time of the image formation of oily ink is suppressed, and is used as the printing version by these inorganic pigments or a resin particle being used in the above-mentioned use range are fully adjusted and the film intensity of a picture member also improves.

[0085] In order to raise various properties, such as an adhesive property and membrane formation **** intensity, you may use other additives for a picture acceptance layer.

[0086] For example, because of adhesive adjustment, a polybutene, DOP and DBP, low-molecular styrene resin, a low-molecular polyethylene wax, a micro crystalline wax, paraffin wax, etc. can be added as the plasticizer to which a wettability improvement of base materials, such as rosin, a petroleum resin, and a silicone oil, and melt viscosity are reduced, and a softener, and a macromolecule hindered polyhydric phenol, a triazine derivative, etc. can be added as an antioxidant.

[0087] The picture acceptance layer of this invention is prepared on the waterproof base material which has the hydrophilic front face which can be printed monotonous.

[0088] The base material used for the conventional offset printing can be used for the waterproof base material which has the hydrophilic front face which is used for this invention, and which can be printed monotonous as it is that what is necessary is just what offers the hydrophilic front face suitable for monotonous printing. The substrate which specifically has hydrophilic front faces, such as try metal boards, such as bimetal boards, such as a sheet plastic, the paper which gave print durability, an aluminum plate, a zinc plate, a copper-aluminum plate, a copper-stainless steel board, and a chromium-copper plate, a chromium-copper-aluminum plate, a chromium-lead-griddle, and a chromium-copper-stainless steel board, is used. Especially the thickness has 0.1-1 desirablenm 0.1-3mm.

[0089] In the case of the base material which has the front face of aluminum, it is desirable that surface treatment, such as immersing processing to solution, such as graining processing, a sodium silicate, a fluoride zirconic-acid potassium, and phosphate, or anodizing, is made. Moreover, after carrying out anodizing of the aluminum plate as are indicated by U.S. JP,2,714,066,B, and it is indicated by the aluminum plate and JP,47-5125,B by which immersing processing was carried out at sodium-silicate solution, after graining, what carried out immersing processing is suitably used for the solution of an alkali-metal silicate.

[0090] The above-mentioned anodizing is carried [pass / current / in the electrolytic solution which combined two or more sorts / by using an aluminum plate as an anode plate / independent or / of organic acids, such as inorganic acids, such as phosphoric acid, a chromic acid, sulfur, and a boric acid, or oxalic acid, and a sulfamic acid, the solution of these salts, or a nonaqueous solution] out.

[0091] Moreover, silicate electrodeposition which is indicated by U.S. JP,3,658,662,B is also effective. Processing by the polyvinyl sulfonic acid of a West German patent public presentation [No. 1,621,478] publication is also appropriate.

[0092] These hydrophilicity-ized processings are performed for the improvement in adhesion with the ink picture which it is given in order to make the front face of a base material hydrophilic, and also is established on it. Moreover, in order to adjust the adhesive property of a between [a base material and the picture acceptance layers in which the picture was formed], you may prepare a surface layer in a support surface.

[0093] If the outside of a picture part is not hydrophilic with a natural thing when making a sheet plastic or paper into a base material, since it does not get used, what prepared the surface layer which has a hydrophilic property is used. The non-imprinting material which specifically has the well-known original edition for straight-writing type lithography or its picture acceptance layer can be used.

[0094] The oily ink used for this invention below is explained.

[0095] Electric resistance 109 used for this invention There is a halogenation object of the aliphatic

hydrocarbon of the shape of a straight chain and the letter of branching, alicyclic hydrocarbon or aromatic hydrocarbons, and these hydrocarbons preferably as a with more than omegacm and a dielectric constant of 3.5 or less non-aqueous solvent. for example, independent in octane, isooctane, Deccan, iso decane, decalin, nonane, dodecane, iso dodecane, cyclohexane, cyclooctane, cyclo decane, benzene, toluene, xylene, mesitylene, Isopar E, Isopar G, Isopar H, Isopar L (Isopar; tradename of Exxon company), Shellsol 70, Shellsol 71 (Shellsol; tradename of Shell oil company), AMUSUKO OMS, and AMUSUKO 460 solvent (AMUSUKO; tradename of a spirits company) etc. -- or it mixes and uses In addition, the upper limit of the electric resistance of such a non-aqueous solvent is about 1016ohmcm, and the lower limit of a dielectric constant is about 1.85.

[0096] As a resin particle, a resin (P) with -5 degrees C - 110 degrees C [of glass transition points] and a softening temperature of 33 degrees C - 140 degrees C is desirable in the above-mentioned non-aqueous solvent, and more preferably, it is 38 degrees C - 120 degrees C in softening temperature, and is 38 degrees C - 100 degrees C in 15 degrees C - 88 degrees C of glass transition points, and softening temperature still more preferably.

[0097] the weight average molecular weight M_w of a resin (P) -- 1×10^3 to 1×10^6 it is -- desirable -- 5×10^3 to 8×10^5 -- more -- desirable -- 1×10^4 to 5×10^5 it is .

[0098] as such a resin (P) -- concrete -- an olefin polymer and a copolymer (for example, polyethylene --) Polypropylene, a polyisobutylene, an ethylene vinylacetate copolymer, An ethylene-acrylate copolymer, an ethylene-methacrylate copolymer, Vinyl chloride copolymers, such as an ethylene-methacrylic-acid copolymer For example, (a polyvinyl chloride, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer), etc., A vinylidene-chloride copolymer, an alkane acid vinyl polymerization object, and a copolymer, an alkane acid allyl-compound polymer and a copolymer, styrene, and the polymer row of the derivative -- a copolymer (for example, a Butadiene Styrene --) An isoprene-styrene copolymer, a styrene-methacrylate copolymer, Acrylonitrile copolymers, such as a styrene-acrylate copolymer, A methacrylonitrile copolymer, an alkyl vinyl ether copolymer, an acrylic-ester polymer, and a copolymer, A methacrylic-ester polymer and a copolymer, an itaconic-acid diester polymer, and a copolymer, A maleic-anhydride copolymer, an acrylamide copolymer, a methacrylamide copolymer, Phenol resin, alkyd resin, polycarbonate resin, ketone resin, Polyester resin, silicon resin, an amide resin, a hydroxyl group, and a carboxyl group denaturation polyester ether resin, A butyral resin, a polyvinyl-acetal resin, a urethane resin, a rosin system resin, A hydrogenation rosin resin, a petroleum resin, a hydrogenation petroleum resin, maleic resin, A terpene resin, a hydrogenation terpene resin, a chroman-indene resin, a cyclized-rubber-methacrylic-ester copolymer, A cyclized-rubber-acrylic-ester copolymer, the copolymer containing the heterocycle which does not contain a nitrogen atom (it considers as a heterocycle) Epoxy resins, such as furan ring, tetrahydrofuran ring, thiophene ring, dioxane ring, dioxo furan ring, lactone ring, benzofuran ring, benzothiophene ring, 1, and 3-JIOKI cetane ring, etc. are mentioned.

[0099] Color material can also be made to contain as a coloring component in the oily ink with which this invention is presented for carrying out the ** version of the version after platemaking with the aforementioned distributed resin particle etc.

[0100] A color-material component may make color material contain in the aforementioned distributed resin particle, may be good for it also as a coloring particle, and may be distributed in the aforementioned non-aqueous solvent by making the color material itself into a particulate material.

[0101] Which is usable if it is the pigment and color which are used for the liquid-development agent for an oily ink constituent or electrostatic photographs from the former as a color material.

[0102] As a pigment, an inorganic pigment and an organic pigment cannot be asked but what is generally used by the technical field of printing can be used. It can use without specifically limiting especially a pigment with conventionally well-known carbon black, cadmium red, a molybdate red, chrome yellow, a cadmium yellow, titan yellow, a chrome oxide, kinky thread JIAN, a titanium cobalt green, ultra marine blue, a Prussian blue, cobalt blue, an azo system pigment, a phthalocyanine system pigment, a Quinacridone system pigment, an isoindolinone system pigment, a dioxazine system pigment, the Indanthrene system pigment, a perylene system pigment, a peri non ** pigment, a thioindigo system pigment, a KINOFUTARON system pigment, a metal complex pigment, etc.

[0103] As a color, oil colors, such as azo dye, a metal complex dye, naphthol dye, an anthraquinone dye, an indigo color, a carbonium pigment, a quinonimine dye, a xanthene dye, cyanine dye, quinoline dye, a nitro dye, a nitroso dye, a benzoquinone color, a naphthoquinone color, a phthalocyanine dye, and a metal phthalocyanine dye, are desirable.

[0104] Although it is also possible to use these pigments and colors independently, and to use it, combining suitably, it is desirable to contain in 0.1 - 5% of the weight of the range to the whole ink.

[0105] Including the distributed resin particle, a coloring particle, etc. into the non-aqueous solvent of this invention, the mean particle diameter of these particles is 0.05 micrometers. -5micrometer It is desirable. more -- desirable -- 0.1 micrometers -1.0micrometer it is -- further -- desirable -- 0.1 micrometers -0.5micrometer It is a range. It asks for this particle size by CAPA-500 (tradename by Horiba, Ltd.).

[0106] The non-drainage system distribution resin particle used for this invention can be conventionally manufactured by the well-known mechanical pulverization method or the polymerization granulation method. As the mechanical pulverization method, if needed, mix the material made into a resin particle and a well-known grinder grinds directly conventionally through melting and kneading. The method of considering as a particle, using distributed polymer together, and distributing further by wet dispersers (for example, a ball mill paint shaker, KEDEIMIRU, dynamill, etc.), and the material used as a resin particle component, It grinds, after kneading distributed auxiliary polymer (or covering polymer) beforehand and considering as a kneading object, and the method of making distributed polymer live together next and distributing etc. is mentioned. Specifically, the manufacture method of a paint or the liquid-development agent for electrostatic photographs can be used, and these are indicated by ****, such as Kenji Ueki supervision-of-translation ("flow and pigment-content powder" of paint) Kyoritsu shuppan Co., Ltd. (1971), and "science of Solomon and paint" "Paint and Surface Coating Theory and Practice" Harasaki [Yuji] "coating engineering" Asakura Publishing Co., Ltd. (1971), and Yuji Harasaki "basic science of coating" Maki-Shoten Publishing (1977), for example.

[0107] As a polymerization granulation method, a well-known non-drainage system distribution polymerization method is mentioned conventionally. moreover, specifically CMC publication (1991) of Chapter 2 Soichi Muroi editorial supervision "the latest technology of ultrafine particle polymer" -- the volume ("development and utilization" of the latest electrophotography development system and toner material) for Koichi Nakamura -- Chapter 3 (Japanese Science-information 1985 annual-publications) KE.J.Barrett "Dispersion Polymerization in Organic Media" John Wiley (1975 years) etc. -- it is indicated by ****

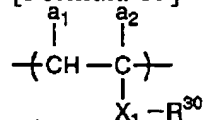
[0108] Usually, distributed polymer is used together in order to carry out distributed stabilization of the particulate material in a non-aqueous solvent. Distributed polymer contains the repeat unit of fusibility as a principal component in a non-aqueous solvent, and average molecular weight is 1×10^3 to 1×10^6 at weight average molecular weight M_w . It is 5×10^3 to 5×10^5 preferably and more preferably. It is a range.

[0109] As a repeat unit of the desirable fusibility of the distributed polymer with which this invention is presented, the polymerization component shown by the following general formula (V) is mentioned.

General formula (V)

[0110]

[Formula 15]



[0111] It sets to a general formula (V) and is X_1 . -COO-, -OCO-, or -O- is expressed.

[0112] You may have the substituent, although R expresses the alkyl group or ARUKENIRU machine of carbon numbers 10-32, the alkyl group or ARUKENIRU machine of carbon numbers 10-22 is expressed preferably, the shape of a straight chain and the letter of branching are sufficient as these and

a non-replaced thing is desirable.

[0113] Specifically, a decyl group, the dodecyl, a tridecyl machine, a tetradecyl machine, a hexadecyl machine, an octadecyl machine, an eicosanyl machine, a docosa nil machine, a decenyl machine, a dodecenyl machine, a tridecenyl machine, a hexa decenyl machine, an octadecenyl machine, a RINORERU machine, etc. are mentioned.

[0114] a1 And a2 even when it is mutually the same -- differing -- **** -- desirable -- a hydrogen atom - Halogen atoms (for example, a chlorine atom, a bromine atom, etc.), a cyano group, the alkyl group of carbon numbers 1-3 (Methyl group, ethyl group, propyl-group, etc. and -) COO-Z1 Or -CH2 COO-Z1 [Z1 [for example,]] showing a hydrogen atom or the 22 or less-carbon number hydrocarbon groups (for example, an alkyl group, an ARUKENIRU machine, an aralkyl machine, an alicyclic machine, an aryl group, etc.) which may be replaced is expressed.

[0115] Z1 A hydrocarbon group besides a hydrogen atom is specifically expressed. as a desirable hydrocarbon group the alkyl group (for example, a methyl group --) by which carbon numbers 1-22 may be replaced An ethyl group, a propyl group, a butyl, a heptyl machine, a hexyl machine, an octyl machine, A nonyl machine, a decyl group, a dodecyl machine, a tridecyl machine, a tetradecyl machine, A hexadecyl machine, an octadecyl machine, an eicosanyl machine, a docosa nil machine, 2-chloro ethyl group, 2-BUROMO ethyl group, 2-cyano ethyl group, 2-methoxycarbonyl ethyl group, ARUKENIRU machines with which carbon numbers 4-18 may be replaced, such as 2-methoxy ethyl group and 3-BUROMO propyl group for example, a 2-methyl-1-propenyl machine, 2-butenyl group, and 2-pentenyl machine -- A 3-methyl-2-pentenyl machine, 1-pentenyl machine, a 1-hexenyl machine, A 2-hexenyl machine, a 4-methyl-2-hexenyl machine, a decenyl machine, a dodecenyl machine, A tridecenyl machine, a hexa decenyl machine, an octadecenyl machine, a RINORERU machine, etc., the aralkyl machine (for example, a benzyl --) with which carbon numbers 7-12 may be replaced A phenethyl machine, 3-phenylpropyl machine, a naphthyl methyl group, 2-naphthyl ethyl group, A chloro benzyl, a BUROMO benzyl, a methyl benzyl, an ethyl benzyl, A methoxybenzyl machine, a dimethyl benzyl, a dimethoxy benzyl, etc., the alicyclic machine (for example, a cyclohexyl machine --) with which carbon numbers 5-8 may be replaced Aromatic machines with which carbon numbers 6-12 may be replaced, such as 2-cyclohexyl ethyl group and 2-cyclopentyl ethyl group for example, a phenyl group, a naphthyl group, a tolyl group, a xylyl group, and a propyl phenyl group -- A butylphenyl group, an octyl phenyl group, a dodecyl phenyl group, a methoxyphenyl machine, An ethoxy phenyl group, a butoxy phenyl group, a decyloxy phenyl group, A chlorophenyl machine, a dichlorophenyl machine, a BUROMO phenyl group, a cyano phenyl group, An acetyl phenyl group, a methoxycarbonyl phenyl group, an ethoxycarbonyl phenyl group, a butoxycarbonyl phenyl group, an acetamide phenyl group, a PUROPIO amide phenyl group, a DODESHI roil amide phenyl group, etc. are mentioned.

[0116] With the repeat unit shown by the general formula (V) in distributed polymer, you may contain other repeat units as a copolymerization component. Which compound is sufficient as long as it consists of the monomer and the monomer which can be copolymerized which corresponds per repeat of a general formula (V) as other copolymerization components.

[0117] The abundance of the polymer component shown by the general formula (V) in distributed polymer is 50 % of the weight or more preferably, and is 60 % of the weight or more more preferably.

[0118] The distributed resin particle and coloring particle (or color-material particle) in the oily ink of this invention are a ***** particle of a right electric charge or a negative electric charge preferably.

[0119] In order to give ***** to these particles, the technology of the developer for wet static photographs can be attained by using suitably. concrete -- the aforementioned "development [of the latest electrophotography development system and toner material] / utilization" 139-148 page, and the edited by Society of Electrophotography of Japan -- it is carried out by using the **** material and other additives of a publication for "foundation [of electrophotographic technology], and application" 497-505 page (Corona Publishing Co., Ltd., 1988 annual publications), Yuji Harasaki "electrophotography" 16 (No.2), 44 etc. pages (1977), etc.

[0120] Specifically, it is indicated by the British patent No. 893429, 934038, U.S. Pat. No. 1122397, 3900412, 4606989, JP,4-51023,B, a 6-19595 official report, a 6-19596 official report, a 6-23865 official

report, JP,60-185963,A, JP,2-13965,A, etc.

[0121] The above electric charge modifiers have the desirable 0.001 - 1.0 weight section to the dispersion-medium 1000 weight section which is a support liquid. Furthermore, various additives may be added by request and, as for the total amount of these additives, the upper limit is regulated by the electric resistance of oily ink. That is, the electric resistance of the ink in the state where the particulate material was removed is 10⁹. Since a good continuous tone image will become is hard to be obtained if it becomes lower than ω gacm, it is required to control the addition of each additive within this limit.

[0122] Next, how to form a picture on said monotonous printing original edition (for it to be called a "master" below) is explained. There are some which are shown in drawing 1 as an equipment system which enforces such a method.

[0123] The equipment system shown in drawing 1 has the ink-jet recording device 1 which uses oily ink.

[0124] Like drawing 1, the pattern information on the picture (a figure and text) which should be formed in a master 2 is first supplied to the ink-jet recording device 1 which uses through and oily ink for a means of communication like a path 4 from an information source of supply like a computer 3. The head 10 for ink-jet record of a recording device 1 will spray the minute drop of ink on a master 2 according to the aforementioned information, if oily ink is stored in the interior and a master 2 passes in a recording device 1. Thereby, ink adheres to a master 2 by the aforementioned pattern.

[0125] In this way, forming a picture in a master 2 is finished and a platemaking master (platemaking printing original edition) is obtained.

[0126] The example of composition of an ink-jet recording device [as / in the equipment system of drawing 1] is shown in drawing 2 and drawing 3. Drawing 2 and drawing 3 show the member which is common in drawing 1 using the common sign.

[0127] Drawing 2 is the outline block diagram showing the important section of such an ink-jet recording device, and drawing 3 is the fragmentary sectional view of a head.

[0128] As shown in drawing 2 and drawing 3, the head 10 with which the ink-jet recording device is equipped has the slit pinched in the up unit 101 and the lower unit 102, the nose of cam is regurgitation slit 10a, regurgitation electrode 10b is arranged in a slit, and oily ink 11 will be filled in the slit by it.

[0129] With a head 10, voltage is impressed to regurgitation electrode 10b according to the digital signal of the pattern information on a picture. As shown in drawing 2, counterelectrode 10c is installed in the form which counters regurgitation electrode 10b, and the master 2 is formed on counterelectrode 10c. A picture is formed on the master 2 which the circuit was formed between regurgitation electrode 10b and counterelectrode 10c of impression of voltage, and oily ink 11 was breathed out from regurgitation slit 10a of a head 10, and was prepared in counterelectrode 10c.

[0130] In order that the width of face of regurgitation electrode 10b may perform high-definition image formation, for example, printing, the nose of cam has a desirable thing narrow as much as possible.

[0131] For example, oily ink is filled on the head 10 of drawing 3, and a nose of cam is 20 micrometers. It is 40 micrometers by impressing the voltage of 3kV to inter-electrode [this] 0.1 mses using regurgitation electrode 10b of width of face, using the interval of regurgitation electrode 10b and counterelectrode 10c as 1.5mm. Printing of a dot can be formed on a master 2.

[0132] By this invention, chemical reaction processing of the original edition for lithography obtained as mentioned above can be carried out with alkaline liquid, and the lithography version can be produced by removing completely by dissolving or swelling and seceding only from the picture acceptance layer of the non-picture section etc. In order to remove a picture acceptance layer, you may use together the deprotection reaction by the chemical optical live wire other than a reaction with processing liquid.

[0133] Processing liquid uses the solution usually adjusted to predetermined pH. Well-known pH regulator can be used for adjustment of pH. pH region applied has the desirable alkaline field of pH 8-12.5. any of a well-known inorganic compound or an organic compound are sufficient, for example, conventionally, independent [in a carbonate, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a potassium silicate, a sodium silicate an organic amine compound, etc.] as a compound used as alkaline processing liquid, -- or it can mix and use

[0134] Furthermore, the nucleophilic compound which contains the substituent in which nucleophilic constant [of PASON (Pearson)] n [R.G.Pearson & H.Sobel, J.Amer.Chem.Soc., 90,319 (1968)] has 5.5 or more values as a compound which can be used together in order to quicken a hydrophilic reaction, and dissolves more than 1 weight section into the distilled water 100 weight section is mentioned.

[0135] The mercapto compound containing at least one polar group which a hydrazine, a hydroxylamine, sulfite thiosulfates (an ammonium salt, sodium salt, potassium salt, zinc salt, etc.), etc. were mentioned, for example, and was chosen from a hydroxyl, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphono machine, and the amino group into the molecule as a concrete compound, a hydrazide compound, a sulfinic-acid compound, a primary amine compound, a secondary amine compound, etc. are mentioned.

[0136] As a mercapto compound, for example, 2-mercaptoethanol, 2-mercapto ethylamine, An N-methyl-2-mercapto ethylamine, an N-(2-hydroxyethyl)-2-mercapto ethylamine, A thioglycolic acid, a thiomalic acid, a thiosalicylic acid, a mercapto benzene carboxylic acid, 2-mercapto en sulfonic acid, 2-mercapto ethyl phosphonic acid, A mercapto benzenesulfonic acid, 2-mercapto propionylamino acetic acid, A 2-mercapto-1-aminoacetic acid, 1-mercapto propionylamino acetic acid, 1, a 2-dimercapto propionylamino acetic acid, 2, 3-dihydroxy propyl mercaptan, a 2-methyl-2-mercapto-1-aminoacetic acid, etc. as a sulfinic-acid compound 2-hydroxyethyl sulfinic acid, a 3-hydroxy propane sulfinic acid, a 4-hydroxy butane sulfinic acid, a carboxy benzenesulfinic acid, a dicarboxy benzenesulfinic acid, etc. as a hydrazide compound 2-hydrazino ethanol sulfonic acid, 4-hydrazino butane sulfonic acid, a hydrazino benzenesulfonic acid, a hydrazino benzoic acid, a hydrazinobenzene carboxylic acid, etc. as the 1st class or a secondary amine compound For example, N-(2-hydroxyethyl) amine, N, and N-JI (2-hydroxyethyl) amine, N and N-JI (2-hydroxyethyl) ethylenediamine, TORI (2-hydroxyethyl) ethylenediamine, N-(2, 3-dihydroxy propyl) amine, N, and N-JI (2, 3-dihydroxy propyl) amine, 2-aminopropionic acid, an aminobenzoic acid, aminopyridine, an aminobenzene dicarboxylic acid, 2-hydroxyethyl morpholine, 2-carboxy ethyl morpholine, 3-carboxy piperazine, etc. can be mentioned.

[0137] 0.05-10 mols /of abundance of the nucleophilic compound in these processing liquid are [1.] 0.1-5 mols/l. more preferably. Moreover, as for pH of processing liquid, eight or more are desirable.

[0138] Processing liquid may contain other compounds in addition to the above-mentioned nucleophilic compound and pH regulator. For example, 1-50 weight section content of the organic solvent of fusibility may be carried out into the water 100 weight section at water. In water, thus, as an organic solvent of fusibility for example, alcohols (a methanol, ethanol, propanol, and propargyl alcohol --) ketones (an acetone --), such as benzyl alcohol and phenethyl alcohol ether (a dioxane --), such as methylethyl TETON, a cyclohexanone, and an acetophenone A trioxane, a tetrahydrofuran, an ethylene glycol wood ether, Propylene-glycol diethylether, an ethylene glycol monomethyl ether, A propylene glycol monomethyl ether, a tetrahydropyran, etc., Amides (a dimethylformamide, a pyrrolidone, N-methyl pyrrolidone, dimethylacetamide, etc.) and ester (methyl acetate, ethyl acetate, an ethyl formate, a sulfolane, tetramethylurea, etc.) are mentioned. These may mix and use a simple substance or two sorts or more.

[0139] Moreover, you may carry out 0.1-20 weight section content of the surfactant into the water 100 weight section. As a surfactant, the field side activator of anionic [well-known], KAOCHIN nature, or Nonion nature is mentioned conventionally. For example, the compound indicated by Horiguchi ** "Neogaea side activator" (1975 annual publications) Sankyo Publishing Co., Ltd., Inc., Ryohei Oda, composition of a surfactant, Kazuhiro Teramura "application" (1980 annual publications) Maki-Shoten Publishing, etc. can be used. Furthermore, you may use together a well-known antiseptis nature compound and a fungus-resistance compound conventionally a sake [on the antiseptis nature at the time of preservation of processing liquid, and a mildewproofing disposition]. As for 15-60 degrees C and immersing time, for [10 seconds -] 5 minutes is [the temperature of processing] desirable.

Furthermore, you may use together physical operation of application of an ultrasonic wave, or mechanical sliding (it rubs with a brush etc.) at the time of processing.

[0140] on the other hand -- although any are sufficient as a visible ray, ultraviolet rays, far ultraviolet rays, an electron ray, an X-ray, a gamma ray, alpha rays, etc. as a beam of light used by irradiation of a

chemical activity beam of light when carrying out a deprotection reaction -- desirable -- ultraviolet rays - it is the beam of light of the range of 310nm - 500nm wavelength more preferably Generally the mercury lamp of high pressure or extra-high voltage etc. is used. Optical irradiation processing can usually fully be performed by the irradiation for [10 seconds -] 10 minutes after 5cm - 50cm distance. Thus, after carrying out optical irradiation, the picture acceptance layer of the non-picture section is easily removable by being immersed into the above water-soluble solutions.

[0141]

[Example] Although an example is shown below and this invention is explained to it in detail, the content of this invention is not limited to these.

[0142] [The example of manufacture of the resin particle for ink]

Example 1 of manufacture of a resin particle (PL) : (PL-1)

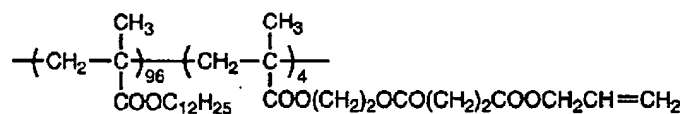
10g (Q-1) of resins for distributed stable of the following structure, 100g of vinyl acetate And Isopar H384g It warmed in temperature of 70 degrees C, stirring a mixed solution under a nitrogen air current. It is 2 and 2'-azobis (iso valeronitrile) (abbreviated-name A.I.V.N.) 0.8g as a polymerization initiator. In addition, it reacted for 3 hours. Producing nebula, 20 minutes after adding an initiator, reaction temperature rose to 88 degrees C. 0.5g of furthermore, this initiator In addition, after reacting for 2 hours, temperature was raised to 100 degrees C, it stirred for 2 hours, and unreacted vinyl acetate was distilled off. Through and the obtained white distribution object are 0.23 micrometers of mean particle diameters in 90% of conversion about the nylon cloth of 200 meshes after cooling. It was a latex with good mono dispersion nature. Particle size was measured by CAPA-500 (Horiba, Ltd. make).

[0143] The uptake and dryness of a part for the resin particle which sedimented were done having covered some above-mentioned white distribution objects over the centrifugal separator (rotational frequency 1×10^4 r.p.m., turnover time 60 minutes). 2×10^5 and the glass transition point (Tg) of the weight average molecular weight for a resin particle (Mw: polystyrene conversion GPC value) were 38 degrees C.

[0144]

[Formula 16]

分散安定用樹脂 (Q-1)



Mw 5×10^4 (重量組成比)

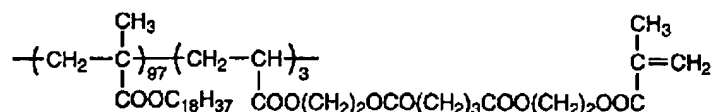
[0145] Example of manufacture of a resin particle (PL) : (PL-2)

14g (Q-2) of resins for distributed stable of the following structure, and Isopar G382g It warmed in temperature of 50 degrees C, stirring a mixed solution under a nitrogen air current. To this, they are methyl methacrylate 20g and methyl acrylate 80g. And 2 and 2'-azobis (2-cyclo propyl propionitrile) (abbreviated-name A.C.P.P.) 0.8g Mixture was dropped in drop-time 1 hour, and it reacted as it is for further 1 hour. Furthermore, it is A.C.P.P.0.8g. In addition, it reacts for 2 hours, and, next, is A.I.V.N.0.8g. In addition, it warms in temperature of 80 degrees C, and is A.I.V.N.0.5g further for 2 hours. In addition, the reaction was performed for 2 hours.

[0146]

[Formula 17]

分散安定用樹脂 (Q-2)

Mw 6×10^4

[0147] Next, it cools, after warming in temperature of 100 degrees C and distilling off an unreacted monomer under the degree 10 of reduced pressure - 20mmHg, and through and the obtained white distribution object are 0.17 micrometers of mean particle diameters in 98% of conversion about 200-mesh nylon cloth. It was a latex with good mono dispersion nature. 2×10^5 and Tg of Mw for a resin particle were 30 degrees C.

[0148] Example of manufacture of a resin particle (PL) : (PL-3)

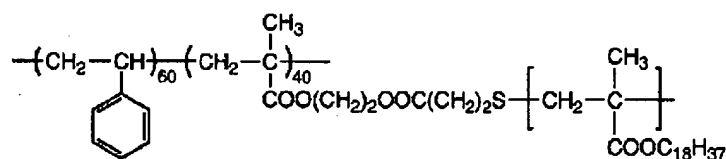
12g (Q-3) of resins for distributed stable of the following structure, and Isopar H553g It warmed in temperature of 50 degrees C, stirring a mixed solution under a nitrogen air current.

[0149] To this, they are methyl methacrylate 50g, ethyl acrylate 50g, and 3-mercaptopropionic acid methyl 1.3g. And A.C.P.P.1.0g Mixture was dropped in drop-time 30 minutes, and it reacted as it is for further 1.5 hours. Furthermore, A.C.P.P.0.8g In addition, it reacts for 2 hours, and, next, is A.I.V.N.0.8g. In addition, it is set as the temperature of 80 degrees C, and is A.C.P.P.0.5g further for 2 hours. In addition, the reaction was performed for 2 hours.

[0150]

[Formula 18]

分散安定用樹脂 (Q-3)

Mw 6×10^4 (グラフト部の Mw 1×10^4)

[0151] The white distribution object obtained through the nylon cloth of 200 meshes after cooling is 0.15 micrometers of mean particle diameters in 99% of conversion. It was a latex with good mono dispersion. Mw for a resin particle is 3×10^4 . Tg was 37 degrees C.

[0152] Example of manufacture of a resin particle (PL) : (PL-4)

Coarse grinding of the styrene-butadiene copolymer [(48/52) weight ratio] (Solpren 303, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make) solid content with a softening temperature of 45 degrees C is carried out with a grinder trio blender as thermoplastics (A). 5g of this trituration object, 4g (SORUBUREN 1205, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make) of resins for distributed stable And Isopar H51g The glass bead with a diameter of about 4mm was taught to the paint shaker (Product made from an Oriental energy machine) made into media, and preliminary distribution was carried out for 20 minutes. Wet distribution of this preliminary distribution object was carried out in 4500r.p.m. for 6 hours using the dynamill KDL type (Product made from SHIMMARUENTAPURAIIZEZU) which makes media a glass bead with a diameter of 0.75-1mm. The mean particle diameter of the white distribution object obtained through 200-mesh nylon cloth in these is 0.35 micrometers. It was a latex. Mw for a resin particle -- 1×10^5 it was .

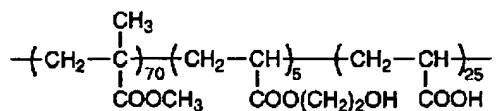
[0153] (Example 1) A wet disperser homogenizer (NIPPON SEIKI CO., LTD. make) is used for mixture (80g [of resins of the following structure] (A-1), and colloidal silica 20g, and ethylene-glycol-

monomethyl-ether 220g), and it is rotational frequency 3×10^3 rpm. It distributed for 5 minutes.

[0154]

[Formula 19]

樹脂 (A-1)



Mw 3×10^4 (重量組成比)

[0155] Using the plate FPD plate for PS (Fuji Photo Film make) used as a base material for lithography, the wire bar was used, the above-mentioned distributed object was applied on this, it dried for 1 minute at 100 degrees C, the picture acceptance layer of coverage 10 g/m² was formed, and the original edition for lithography was obtained.

[0156] the front face of the obtained printing original edition -- distilled water -- 2microl -- putting -- the surface contact angle of 30 seconds after (degree) -- a surface contact angle meter (CA-D, product made from Consonance Interface Science) -- using -- measuring -- a place -- 65 degrees -- it was .

[0157] Subsequently, the picture was formed on this original edition.

[0158] Servo PUROTA DA 8400 by GRAPHTEC CORP. which can draw a personal computer output was converted, the pen plotter section was equipped with the ink discharge head shown in drawing 2, it printed by having used the oily ink (IK-1) of the following content for the original edition for monotonous printing of this invention installed on the counterelectrode which set the interval of 1.5mm, and the platemaking original edition was produced.

[0159] <Oily ink (IK-1)> They are 10g and Nigrosine 10g about dodecyl methacrylate / acrylic-acid copolymer (copolymerization ratio; 95/5-fold quantitative ratio). And 30g of Shellsol 71 It put into the paint shaker (Product made from the Tokyo energy machine) with the glass bead, and distributed for 4 hours, and the minute distributed object of a Nigrosine was obtained.

[0160] They are [6g (PL-1) of resin particles of the example 1 of manufacture of the resin particle for ink, and] 2.5g, FOC-1400 (product [made from Nissan Chemistry], tetradecyl alcohol) 15g, and 0.08g of octadecene-half maleic-acid octadecyl amide copolymers about the above-mentioned Nigrosine distribution object (as a solid-state quantity). Black oiliness ink was created by diluting to 1l. of Isopar G.

[0161] Thus, about the copy picture of the obtained platemaking object, visual evaluation was carried out by 100 times of an optical microscope. There is nothing, and a thin line and a thin character also have neither TSUBURE nor lack, and generating of the blot by the formed picture section was [clear] extremely excellent in the repeatability of a picture.

[0162] Next, after removing the picture acceptance layer of the non-picture section and fully rinsing, rubbing a printing plate with a hair brush loosely after the above-mentioned version was immersed for 15 seconds at the temperature of 35 degrees C into the desensitization processing liquid (E-1) of the following content, gum length was carried out and the printing version for offset was created.

[0163] Desensitization processing liquid (E-1)

What diluted the PS plate processing agent (DP-4 Fuji Photo Film Co., Ltd. make) with distilled water 60 times, and added monoethanolamine 3g to this further [0164] Thus, in the obtained printing version, lack of the thin line and thin character of the picture section which survival of picture acceptance in the non-picture section does not have, and described above the non-picture section and the picture section when visual observation was carried out, and the high resolution field and the highly minute picture section of a half tone dot was not accepted by one 200 times the scale factor of this with an optical microscope, either.

[0165] Using the solution (pH 7.0) which dipped this printing version and diluted ***** for PS plates (SG-23 Tokyo Printing Ink Mfg. Co., Ltd. make) with distilled water 130 times as water, using OLIVER

94 type (Sakurai Make) as a printing machine, alkaline paper was used as printing paper and it printed in the various color ink for offset.

[0166] Consequently, the printed matter of the clear picture in which no greasing of 30,000 or more sheets is in any case was obtained irrespective of the kind of color ink.

[0167] On the other hand, the following examples of comparison were examined.

[0168] (Example 1 of comparison) In the example 1, a picture acceptance layer was not prepared and also the ink picture was formed in the FPD plate like the example 1.

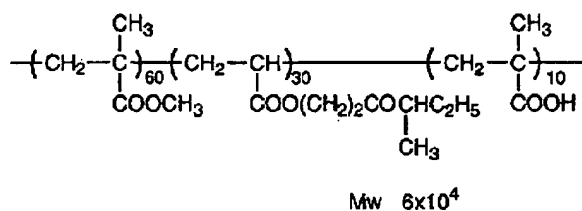
[0169] Generating of a blot was remarkable, TSUBURE and **** of a thin line and a thin character were seen, and the copy picture on the obtained plate had poor reappearance of a picture.

[0170] (Example 2) A wet disperser homogenizer (NIPPON SEIKI CO., LTD. make) is used for mixture (70g [of resins of the following structure] (A-2), and alumina 30g, and toluene 200g), and it is rotational frequency 5x10³ rpm. It distributed for 5 minutes.

[0171]

[Formula 20]

樹脂 (A-2)



[0172] Using the O.K. master PS type (product made from royal prince-ized **) used as a base material for lithography, the wire bar was used, the above-mentioned distributed object was applied on this, it dried for 20 seconds at 110 degrees C, 10g of coverages/and the picture acceptance layer of m2 were formed, and the original edition for lithography was obtained.

[0173] the front face of the obtained printing original edition -- distilled water -- 2microl -- putting -- the surface contact angle of 30 seconds after (degree) -- a surface contact angle meter (CA-D, product made from Consonance Interface Science) -- using -- measuring -- a place -- 88 degrees -- it was .

[0174] Subsequently, the picture was formed like the example 1 on this original edition. However, the oily ink (IK-2) of the following content was used instead of oily ink (IK-1).

[0175] After fully mixing carbon black #40 (Mitsubishi Kasei Corp. make) by the weight ratio 1:1 as a resin for <oily ink (IK-2)> covering as ethyl methacrylate / dodecyl methacrylate (85/15-fold quantitative ratio) copolymer (45 degrees C of glass transition points of a resin, and Mw 5x10⁴), and a color pigment, melting kneading was carried out in the 3 roll mills heated at 100 degrees C. 12g of this kneading object, 4g (Solpren 1205, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make) of styrene-butadiene copolymers And Isopar G76g The becoming mixture was distributed in dynamill. The strong solution obtained by this was diluted with Isopar G so that solid-content concentration might serve as 6g/a liter, further, dioctyl sulfosuccinate soda was added so that it might become in l. and 1xten - four mols /, and black oiliness ink was created.

[0176] Next, after processing for 20 seconds, having been immersed and brushing the obtained original edition in the desensitization processing liquid (E-2) of the following content made into the temperature of 35 degrees C, it fully rinsed and the printing version for lithography was obtained.

[0177]

Desensitization processing liquid (E-2)

Ammonium sulfite 20g Neo soap (product made from Matsumoto Fats and oils) 2g Isopropyl alcohol What was adjusted to pH 12.2 by the sodium hydroxide after diluting 30g with distilled water and making the whole quantity into 1l.

[0178] When printed like the example 1 using this printing version, 10,000 or more printed matter of the same high definition printing quality of image as the example 1 which does not have a greasing in the

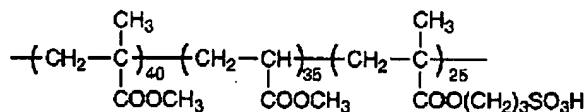
non-picture section was obtained.

[0179] (Example 3) 65g (A-3) of resins of the following structure, 25g of titanium oxide, and colloidal silica 10g mixture were distributed for 10 minutes using the paint shaker (Product made from an Oriental energy machine).

[0180]

[Formula 21]

樹脂 (A-3)



MW 5×10^4

[0181] Using the straight master (Mitsubishi Paper Mills, Ltd. make) used as a base material for lithography, the wire bar was used, the above-mentioned distributed object was applied on this, it dried for 1 minute at 110 degrees C, the picture acceptance layer of coverage 8 g/m² was formed, and the original edition for lithography was obtained.

[0182] the front face of the obtained printing original edition -- distilled water -- 2microl -- putting -- the surface contact angle of 30 seconds after (degree) -- a surface contact angle meter (CA-D, product made from Consonance Interface Science) -- using -- measuring -- a place -- 85 degrees -- it was .

[0183] Subsequently, the picture was formed like the example 1 on this original edition. However, the oily ink (IK-3) of the following content was used instead of oily ink (IK-1).

[0184] 100g (PL-1) of white distribution objects obtained in the example 1 of manufacture of the resin particle for <oily ink (IK-3)> ink And SUMIKARON black 1.5g Mixture was warmed in temperature of 100 degrees C, and heating stirring was carried out for 4 hours. It is 0.24 micrometers of mean particle diameters by removing through and the color which remained for the nylon cloth of 200 meshes after cooling to a room temperature. The black resin distribution object was obtained.

[0185] 32g [of the above-mentioned black resin distribution objects], and naphthenic-acid zirconium 0.05g, and FOC-1600 (product [made from Nissan Chemistry], hexadecyl alcohol) 10g Black oiliness ink was created by diluting to 1l. of Shellsol 71.

[0186] Next, after processing for 15 seconds, having been immersed and brushing the obtained original edition in the desensitization processing liquid (E-3) of the following content made into the temperature of 30 degrees C, it fully rinsed and the printing version for lithography was obtained.

[0187]

Desensitization processing liquid (E-3)

Monoethanolamine 25g Benzyl alcohol What was adjusted to pH 12.0 by the sodium hydroxide after diluting 20g with distilled water and making the whole quantity into 1l.

[0188] When printed like the example 1 using this printing version, the printed matter of the same high definition printing quality of image as the example 1 which does not have a greasing in the non-picture section was obtained more than the omasum.

[0189] (Examples 4-12) an example 2 -- setting -- instead of [of 80g of resins (A-2)] -- the following table 1 and Table 2 -- each -- (Resin A) 80g was used, and also the original edition for lithography was produced like the example 2

[0190]

[Table 1]

表 1

実施例	樹脂 A	樹脂 (A) の化学構造 (重量組成比)
4	A-4	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}} \right)_{60} \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}} \right)_{35} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right)_5$
5	A-5	$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}} \right)_{45} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}} \right)_{20} \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OP}(\text{OR}')}{\text{C}}} \right)_{35}$ $-\text{R}' = (\text{CH}_2)_2 \text{COC}_4\text{H}_9 \quad \text{OR}'$
6	A-6	$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}} \right)_{70} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OP}(\text{OH})_2}{\text{CH}} \right)_{30}$
7	A-7	$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}} \right)_{75} \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOSO}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})}{\text{C}}} \right)_{25}$
8	A-8	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}} \right)_{70} \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{O}=\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} \right)_{25} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CONHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_5$

[0191]
[Table 2]

表 2 (表 1 (続き))

実施例	樹脂A	樹脂 (A) の化学構造 (重量組成比)
9	A-9	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \right)_{85} - \left(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right)_{15}$
10	A-10	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{65} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}}{\text{CH}} \right)_{30} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}}{\text{CH}} \right)_5$
11	A-11	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}} \right)_{60} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CONHCO} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)}{\text{CH}} \right)_8 - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC}_3\text{H}_7}{\text{CH}} \right)_{32}$
12	A-12	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)}{\text{CH}} \right)_{75} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})}{\text{CH}} \right)_{25}$

[0192] Each contact angle with the water of the front face of the picture acceptance layer of each obtained original edition was 55 degrees or more.

[0193] Next, after having engraved like the example 1, carrying out desensitization processing and considering as the printing version, when printing was performed, the good result as an example 1 with any same version was obtained.

[0194] (An example 13 or 16)

<Creation of the lithography version> Using the printing original edition created in the aforementioned example 1, desensitization processing was operated as follows and the monotonous printing version was created. Namely, 0.2 mols of nucleophilic compounds, 30g of organic compounds shown in the following table 3 And new call B4SN(product made from Japanese Emulsifier) 2g After adding distilled water and considering as 1l., pH was adjusted to 12.5 and it considered as each processing liquid. Desensitization processing was performed having been immersed for 15 seconds at the temperature of 30 degrees C into each processing liquid, and rubbing each printing original edition loosely. When printed on the same printing conditions as an example 1 using the obtained printing version, the same good result as the case of an example 1 was obtained.

[0195]

[Table 3]

表 3

実施例	印刷原版	求核性化合物	有機化合物
9	実施例5の印刷原版	亜硫酸ナトリウム	N,N-メチルホルムアミド
10	実施例6の印刷原版	チオサリチル酸	ベンゾアルブール
11	実施例8の印刷原版	システイン	N-メチルアセトアミド
12	実施例7の印刷原版	チオ硫酸ナトリウム	トリプロピレングリコール

[0196] When printed on the same printing conditions as an example 1 using the obtained printing version, the same good result as the case of an example 1 was obtained.

[0197]

[Effect of the Invention] According to this invention, the printing version which the printed matter of a clear picture was obtained and was excellent in print durability can be created.

[Translation done.]